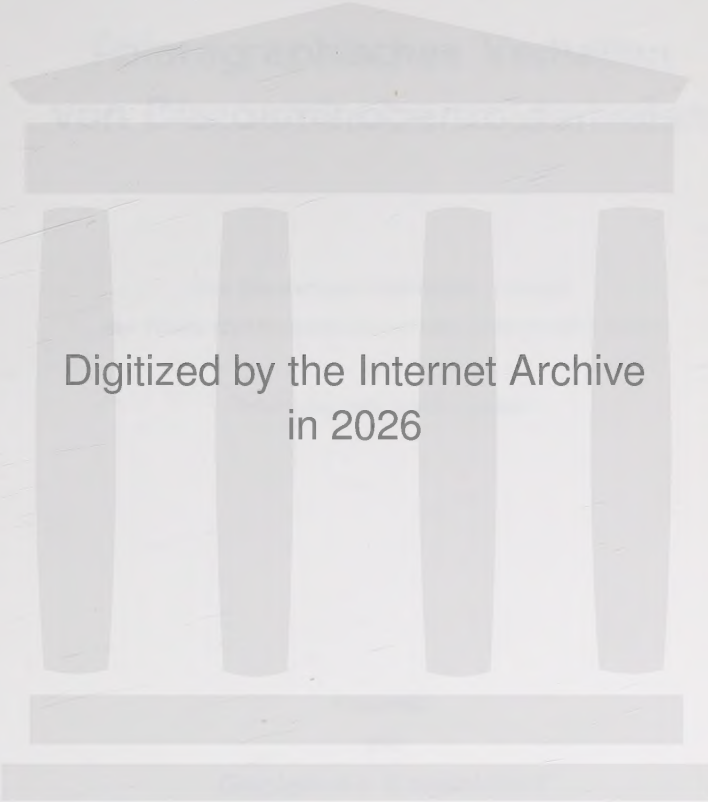


Polarographisches Verhalten von Diazoaminobenzolderivaten

von
Gholam-Ali Kazemi-Fard
aus
Teheran/Iran

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0039

Polarographisches Verhalten von Diazoaminobenzolderivaten

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Gholam-Ali Kazemi-Fard

aus

Teheran/Iran

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung 11. Nov. 1970

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Jaenicke

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. R. Pflieger
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. L. Holleck und Herrn Professor Dr. R. Pfleger für die Anregung zu dieser Arbeit, für wertvolle Diskussionen und Ratschläge und für die vielseitigen Förderungen, die sie mir jederzeit gewährt haben, herzlich Dank zu sagen.

Die vorliegende Arbeit wurde am Chemischen Institut der Phil.-Theol. Hochschule Bamberg durchgeführt.

I	Einleitung	1
II	Experimentelle Methoden - Apparaturen und Versuchsbedingungen	5
	1) Konventionelle Polarographie	5
	a) Apparatur	5
	b) Theorie und Auswertung	5
	2) Wechselstrompolarographie	7
	a) Apparatur	7
	b) Theorie	7
	3) Potentiostatische Elektrolysen	8
	a) Apparatur	8
	b) Auswertung	10
	4) Spektralphotometrische Messungen	11
	5) pH-Messungen	11
	6) Substanzen und Zusammensetzung der Lösungen	12
III	Einfluß der organischen Lösungsmittel und deren Gemische mit Wasser auf die Strom-Spannungskurven	14
	1) Einfluß auf die Halbstufenpotentiale	15
	2) Einfluß auf die Diffusionsstromstärke	15
IV	Triazene	22
	A) Allgemeines über Triazene	22
	a) Synthese	22
	b) Physikalische und chemische Eigenschaften ...	23
	c) Tautomerie	24
	B) Polarographische Untersuchungen der Triazene, Vergleich mit Azobenzolderivaten	25
	a) Untersuchungen in Methanol-Puffergemisch	33
	b) Veränderung der polarographischen Stufe durch oberflächenaktive Stoffe	48
	c) Untersuchungen in Methanol	52
	c ₁) Einfluß der Leitsalze	52
	c ₂) Einfluß der Protonendonatoren und von p-ständigen Substituenten	66

	Seite
c ₃) Potentiostatische Elektrolysen	76
α) Coulometrische Bestimmungen	76
β) Nachweis der Reduktionsprodukte durch Polarographie und Spektroskopie	79
γ) Chemischer Nachweis der Reduktionsprodukte..	81
d) Polarographische Untersuchungen der Triazene in Dimethylformamid	83
e) Potentiostatische Elektrolysen der Triazene in Dimethylformamid	89
e ₁) p-Cyanodiazaminobenzol	89
e ₂) Diazaminobenzol	91
e ₃) p-Methoxydiazaminobenzol	93
e ₄) Farbeffekte und Salzbildung	93
α) Quecksilbersalze	93
β) Lithiumsalze	98
γ) Einige Beobachtungen	99
e ₅) Folgerungen für den Reduktionsmechanismus der Triazene in Dimethylformamid	101
V Zusammenfassung	103
Literaturverzeichnis	109
Lebenslauf	116

I Einleitung

Schon frühzeitig nach der Entdeckung der Polarographie durch Heyrovsky ¹⁾ wurde erkannt, daß dieser Methode eine große Bedeutung zur Klärung chemischer, pharmazeutischer und biologischer Problemstellungen zukommt. Eine wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Anwendung der Polarographie besteht in dem Vorhandensein von Verbindungen, die sich an einer geeigneten Elektrode - so der Quecksilbertropfenelektrode - reduzieren lassen. Verbindungen dieser Art müssen polarographisch aktive Gruppen enthalten, wie beispielsweise konjugierte Doppel- oder Dreifachbindungen, Carbonyl-, Nitro-, Nitroso-, Azo-, Azoxy- oder Oximgruppierungen.

Ein sehr wesentlicher Vorteil der Polarographie besteht vor allem in dem geringen Substanzbedarf, der gerade bei biochemischen Arbeiten von großer Bedeutung ist. Molare Lösungen in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-6} sind ganz allgemein für Untersuchungen dieser Art ausreichend. Hinzu kommt noch, daß es bei den polarographischen Bestimmungen praktisch zu keinen stofflichen Veränderungen des Analysenmaterials kommt und dieses deshalb weiteren Untersuchungen zugeführt werden kann. Polarographische Bestimmungen lassen sich außerdem meist innerhalb kurzer Zeit bei vorbereiteten Lösungen in wenigen Minuten durchführen und vermitteln nicht nur qualitative, sondern ebenso quantitative Aussagen, so daß sich diese Methode gerade für Routineanalysen anbietet. Voraussetzungen dieser Art hatten dazu beigetragen, daß die Polarographie bei der Reinheitsprüfung von Arzneimitteln und ebenso bei der Spurenanalyse vielfach angewendet wird. Die Polarographie ist aber nicht allein in analytischer Hinsicht von Bedeutung, sondern vermag auch wichtige Aussagen bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen und der Aufklärung von Reaktionsmechanismen zu machen. Schließlich sei noch erwähnt, daß auch physikalische Vorgänge wie Diffusion und Adsorption an Elektrodengrenzflächen mit Hilfe der Polarographie

sich verfolgen und erklären lassen.

Diese allgemeine Betrachtung über die Bedeutung der Polarographie als Analysenmethode sei noch durch praktische Beispiele verdeutlicht. Die klassische Methode der Polarographie und ihre Weiterentwicklung zur Oszillographie findet bei der Untersuchung alkaloidhaltiger Pflanzen ebenso Anwendung wie etwa bei der analytischen Qualitätskontrolle pharmazeutischer Alkaloidzubereitungen ^{2,3)} und bei der Überwachung der Papaverinherstellung ⁴⁾. Das biochemische Verhalten von Vitaminen, insbesondere der des Vitamin B-Komplexes und der verschiedenen K-Vitamine, läßt sich polarographisch gut studieren ⁵⁾. Das Vitamin C kann ohne Schwierigkeit in den verschiedensten Früchten und Lebensmitteln, ebenso gut auch in biologischem Material nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden ^{6,7)}. Die Polarographie dient häufig zur Produktionsüberwachung von Vitamin K-Injektionslösungen ⁸⁾. In gleicher Weise ist die Polarographie für die Antibiotikaforschung von Bedeutung. Penicillin ist zwar als solches polarographisch inaktiv, kann aber nach Überführung in Penicillamin sehr gut quantitativ bestimmt werden ⁹⁾. In Chloramphenicol lassen sich geringste Mengen toxischer Verunreinigungen polarographisch bestimmen ¹⁰⁾. Bei der Herstellung und Reinigung des Streptomycins ist die Polarographie wegen ihrer schnellen und genauen Durchführbarkeit ein sehr wertvolles analytisches Hilfsmittel ¹¹⁾. Der Substanzbedarf für polarographische Untersuchungen ist außerordentlich gering. So kann durch eine geeignete Versuchsanordnung beispielsweise 1 mcg Oxy- bzw. Chlortetracyclin in 1 ml Urin bestimmt werden ¹²⁾. Von den in der Literatur zur Aloinbestimmung beschriebenen Methoden ist keine geeignet, in Aloeextrakten das Aloin direkt zu bestimmen; polarographisch bereitet es hingegen keinerlei Schwierigkeiten ¹³⁾. Es wird außerdem ein Zusammenhang zwischen cytostatisch wirksamen Verbindungen und ihrem polarographischen Verhalten beschrieben ¹⁴⁾. In gleicher Weise interessiert die Stoffklasse der

Steroide ¹⁵⁾. Eine begrenzte praktische Bedeutung hat die Polarographie für die Unterscheidung von Testosteron und Progesteron als 4,5-ungesättigte 3-Ketosteroide und den 17-Ketosteroiden Androsteron und Isoandrosteron im Harn ^{16,17)}. In diesem Zusammenhang bleibt noch erwähnenswert, daß die in der klinischen Steroidanalyse meist angewendete kolorimetrische und photometrische Methode weniger genau ist als eine polarographische Bestimmung ¹⁸⁾.

Die polarographische Methode erweist sich vor allem wegen des geringen Substanzbedarfs und der Möglichkeit, auch heterogene biologische Materialien untersuchen zu können, für biochemische Problemstellungen als sehr nützlich. So können Vorgänge bei der Photosynthese, bei der Biolumineszenz und beim Visualprozeß auf polarographischem Wege untersucht werden ^{19,20)}. Ein weiteres Anwendungsgebiet der Polarographie ist die Virusforschung ²¹⁾. Die Bildung von Proteinkomplexen mit niedermolekularen Verbindungen ²²⁾, die Denaturierung von Desoxyribonucleinsäuren ²³⁾, die Dextran-Adsorption ²⁴⁾ sowie der enzymatische Stärkeabbau werden polarographisch eingehend untersucht. Die von Brdicka entdeckte polarographische Serumreaktion ²⁵⁾ ist wiederholt Anlaß zu eingehenden Untersuchungen gewesen; ihre zwar umstrittene Bedeutung für die gynäkologische Krebsdiagnose läßt jedoch ihre Aktualität sofort erkennen ²⁶⁾. Sauerstoffbestimmungen auf polarographischem Wege vermitteln Erkenntnisse über den Mechanismus des Sauerstofftransportes in der tierischen Zelle. Von dieser Möglichkeit der Sauerstoffbestimmung wird häufig bei der Submerskultur von Bakterien und Hefen vor allem deshalb Gebrauch gemacht, weil diese Messungen praktisch keine stoffliche Veränderung verursachen und eine kontinuierliche Arbeitsweise zulassen ²⁷⁾. Durch eine polarographische Adeninbestimmung können auch Aussagen über den Erythrocytenstoffwechsel gemacht werden ²⁸⁾.

Obige Ausführungen lassen erkennen, daß die Polarographie eine sehr vielseitig einzusetzende analytische Methode darstellt, die auch dann Aussagen ermöglicht, wenn andere klassische Methoden problematisch sind oder versagen.

Die Stoffklasse der Triazene beansprucht in diesem Zusammenhang ein besonderes Interesse, da diese in biologischer Hinsicht recht unterschiedliche Wirkungen zu entfalten vermögen. So wird literaturmäßig von herbiciden, fungiciden und insekticiden Eigenschaften berichtet ^{29,30,31)}. Bei substituierten Triazenen wird eine tuberkulostatische ³²⁾ und carcinolytische Wirkung ³³⁾ beobachtet. Der Mechanismus der Carcinogenese wird mit 1-Aryl-3,3-dialkyl-triazenen untersucht ³⁴⁾. 1,3-disubstituierte Triazene werden auf teratogene Eigenschaften geprüft ³⁵⁾. Triazencarboxamide wirken entzündungshemmend ³⁶⁾, unerwünschte Nebenwirkungen werden nicht beobachtet.

In Anbetracht dieses Wirkungsspektrums war es naheliegend, das polarographische Verhalten von Triazenen eingehend zu untersuchen und eine allgemeine polarographische Grundlage für diese interessante Stoffklasse zu erarbeiten.

II Experimentelle Methoden - Apparaturen und Versuchsbedingungen

1) Konventionelle Polarographie

a) Apparaturen

Die polarographischen Untersuchungen wurden mit den Geräten PO4 von Radiometer, Kopenhagen, und dem Polarecord von Metrohm, Herisau, durchgeführt. Es wurden Gefäße nach Holleck und Exner³⁷⁾ mit eingeschmolzenen Glasfritten, die die Zelle von der Gegenelektrode trennen, verwendet. Für die Untersuchungen in Dimethylformamid (DMF) wurde die Zelle von mir im Anschluß an die Arbeiten von Kolthoff und Coetzee³⁸⁾ weiter entwickelt. Die obengenannte Zelle wurde mit einem Brückenteil verbunden, der zu einem Drittel mit einer gesättigten Lösung von KCl in Agar gefüllt ist, die nach ihrem Festwerden mit ca. 4 ml einer Lösung des Leitsalzes in DMF überschichtet wird. Eine weitere Glasfritte (G4) bildet die untere Begrenzung zur Gegenelektrode (Abb.1). Als Gegenelektrode diente eine gesättigte Kalomel-elektrode (GKE), auf die die Potentialangaben bezogen sind. Die Untersuchungen wurden bei 20° C durchgeführt.

b) Theorie und Auswertung

Die Theorie der Gleichstrompolarographie ist in der Literatur³⁹⁾ sowohl für diffusionsbegrenzte wie auch für kinetischbegrenzte Prozesse eingehend behandelt. Hier soll nur kurz angegeben werden, wie aus der Diffusionsstromhöhe eines Polarogramms die Konzentration des Depolarisators oder, bei bekannter Konzentration, die zum Reduktionsschritt benötigte Zahl der Elektronen berechnet wird. Nach Ilkovic⁴⁰⁾ gilt für den mittleren Diffusionsstrom i_d die Beziehung

$$i_d = 0,607 \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c \cdot z$$

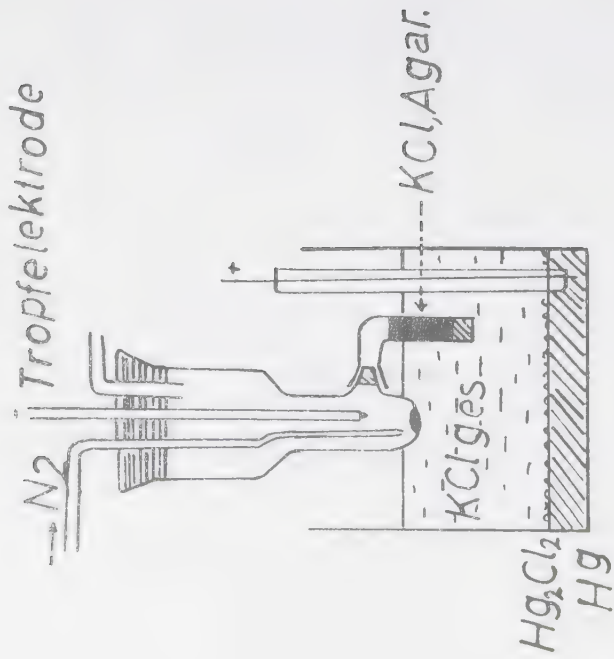


Abb. 1. Polarographische Zelle.

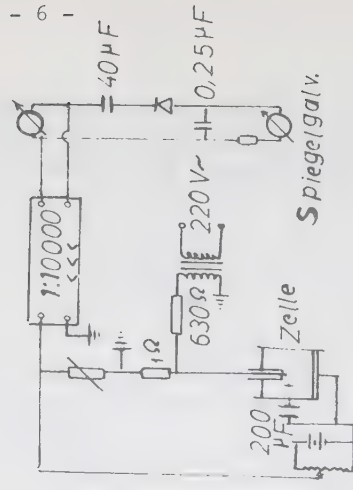


Abb. 2. Schaltbild zur Wechselstrom-polarographie.

Man erhält i_d in Ampere, wenn der Diffusionskoeffizient D in (cm^2/sec), die ausfließende Hg-Menge m in (mg/sec), die Tropfzeit t in (sec) gemessen wird. c ist die Depolarisator-konzentration in (mol/Liter) und z die Zahl der pro Molekül umgesetzten Elektronen. Zur qualitativen Behandlung ist der Wert des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ maßgebend, das bei reversiblen Vorgängen für jede Verbindung bei definierter Lösungszusammensetzung einen bestimmten Wert hat.

2) Wechselstrompolarographie

a) Apparatur

Die Wechselstrompolarogramme wurden mit einer Apparatur in Institutsbauweise aufgenommen. Für die wachsende Gleichspannung und Registrierung wurde ein Polarograph von Hellige, Freiburg, mit photographischer Aufzeichnung verwendet. Der Gleichspannung ist ein Wechselstrom von 50 Hz und 10 mV überlagert, und der durch die Elektrolysenzelle fließende Wechselstrom wird nach Verstärkung im Verhältnis 1/10000 und Gleichrichtung, in Abhängigkeit von der gewählten polarisierenden Gleichspannung registriert. Zur Verringerung des relativ großen Wechselstromwiderstandes in der Elektrolysenzelle wurde eine Hilfselektrode nahe an die Tropfelektrode herangebracht, die zur Ausschaltung des Gleichstromes über einen Kondensator von 200 μ F mit dem Stromkreis verbunden ist (Abb. 2).

b) Theorie

Beim Verfahren der Wechselstrompolarographie ⁴¹⁾ wird der Tropfelektrode ein bestimmtes Gleichspannungspotential vorgegeben und diesem ein sinusförmiger Wechselstrom geringer Amplitude überlagert. Das Elektrodenpotential schwankt periodisch um den gewählten Gleichspannungswert.

Reversibel reduzierbare Substanzen ergeben Wechselstrommaxima, deren Scheitel beim Halbstufenpotential des entsprechenden Redox-Systems liegt. Die Scheitelhöhe ist bei kleinen Wechselspannungen proportional ihrer Amplitude. Bei völlig irreversiblen Vorgängen entsteht kein Wechselstromgipfel, da die Gleichgewichtseinstellung an der Elektrode nicht schnell genug der Wechselstromfrequenz folgt. Adsorbierte Stoffe führen in ihrem Adsorptionsbereich zur Änderung der Doppelschichtkapazität, und es tritt im allgemeinen eine Erniedrigung des kapazitiven Stromes ein. Die Wechselstropmpolarographie wird neben analytischen Anwendungen zur Erforschung der Adsorptionsverhältnisse - Adsorptionsgrenzen und Adsorptionsverdrängung an der Oberfläche - zur Bestimmung der Reversibilität und Irreversibilität der Elektrodenprozesse herangezogen.

3) Potentiostatische Elektrolysen

a) Apparatur

Die für die potentiostatischen Elektrolysen verwendete Zelle ist in Abb. 3 dargestellt. Eine derartige Zelle, die ursprünglich von Lingane ⁴²⁾ angewandt und von O. Lehmann ⁴³⁾ weiteren Erfordernissen angepaßt wurde, wurde mit einem Volumen von etwa 600 ml benutzt. Ein Glasrührer (a) reicht bis nahe an den Boden. Der Anodenraum (b) wird mit Hilfe eines Schliffes in die Zelle eingesetzt und ist am Ende durch eine G4-Glasfritte (c) vom Kathodenraum getrennt. Die Anode besteht aus einem großen Platinblech (d). In den Kathodenraum sind von oben um den Rührer herum eingesetzt: Tropfelektrode, Stickstoffeingleitungsrohr, Gasaustrittsrohr, Thermometer (nicht eingezeichnet) und Stromzuführung zum Kathodenquecksilber.

Zur ständigen Erneuerung der Kathodenoberfläche wird das Quecksilber gleichmäßig gerührt. Die als Kontrollelektrode wirkende gesättigte Kalomelektrode (e) ist durch eine Leit-

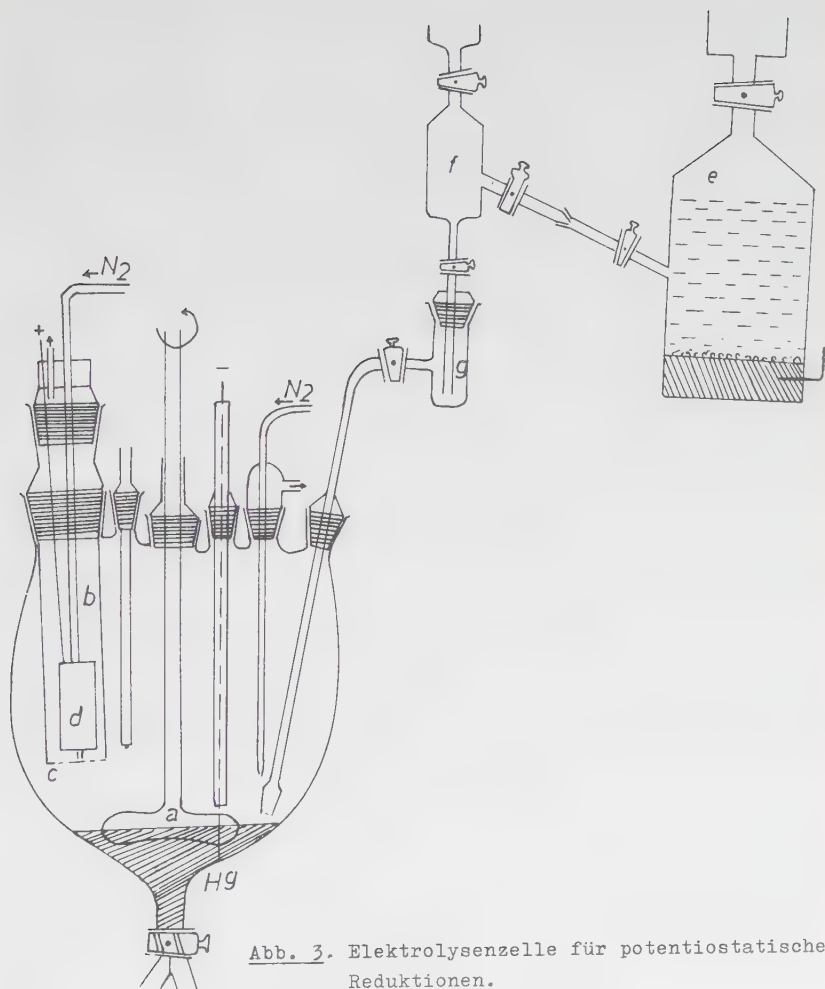


Abb. 3. Elektrolysenzelle für potentiostatische Reduktionen.

salzbrücke mit dem Kathodenraum verbunden. Bei Untersuchungen in DMF wurde die Kalomelelektrode über zwei weitere Brückenteile (f,g), die Leitsalz in DMF enthalten, mit dem Kathodenraum verbunden, damit der Ionen- und Wassereintritt in den Kathodenraum verhindert wird.

Die Konstanzhaltung des Kathodenpotentials wird durch einen vollelektronischen Standard-Potentiostaten der Elektronischen Werkstätten, Göttingen, vorgenommen. Das gewünschte Kathodenpotential wurde von dem Potentiometer eines Polarographen abgegriffen. Zur Registrierung des Elektrolysenstromes wird über den Potentiostaten ein Siemens-Tintenschreiber T26 in den Elektrolysenstromkreis geschaltet. Der gewünschte Meßbereich wird durch entsprechende Parallelwiderstände eingestellt.

b) Auswertung

Über Reduktionen bei konstantem Kathodenpotential haben Lingane ⁴⁴⁾ und Delahay ⁴⁵⁾ eingehender berichtet.

Bei der Reduktion eines Stoffes erhält man, wenn keine Folge- oder Nebenreaktionen eintreten, einen 1. Ordnungs-Abfall für den zeitlichen Stromstärkeverlauf:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\text{const.} \cdot t}$$

I_t ist die Stromstärke zur Zeit t und I_0 zu Beginn der Reduktion. In der Konstanten sind die Versuchsdaten enthalten. Für das Integral der I - t Kurve ergibt sich die Beziehung

$$\int_0^{\infty} I. dt = z \cdot F \cdot N_0$$

z ist die Zahl der pro Molekül benötigten Elektronen, F die

Faradaykonstante (96500 Coulomb) und N_0 die Molzahl des zu reduzierenden Stoffes zur Zeit $t = 0$.

Daraus folgt, daß bei vollständiger Reduktion die Anzahl der beteiligten Elektronen errechnet werden kann, indem man die Fläche zwischen der I-t Kurve und der bis auf $t = 0$ verlängerten Grundlinie des Reststromes bestimmt.

Die Reduktionsprodukte, die bei diesem Vorgang in größeren Konzentrationen entstehen, sind auf chemischem Wege nachweisbar.

4) Spektralphotometrische Messungen

Die spektralphotometrischen Messungen wurden mit dem Beckman-Spektralphotometer DB durchgeführt. Sie dienen einerseits zum Nachweis der Reduktionsprodukte und andererseits zur Verfolgung von Dissoziationsgleichgewichten. Die Lösungen besaßen die gleiche Zusammensetzung wie bei den polarographischen Untersuchungen. Wegen der intensiven Farbe der zu untersuchenden Verbindungen wurden diese in entsprechend geringerer Konzentration photometriert.

Das Vorhandensein zweier Formen eines Dissoziationsgleichgewichtes macht sich in den Kurven bei pH-Variation in bekannter Weise durch isosbestische Punkte bemerkbar. Man erhält bei Anwendung der Hendersonschen Beziehung die pK-Werte für die Dissoziation der Triazene.

5) pH-Messung

Die pH-Messungen erfolgten mit einem pH-Meter der Firma Radiometer, Kopenhagen, (Modell PHM 22) mittels alkalifester Glaselektroden. Als Bezugspuffer wurde Standardacetatlösung (PH = 4,62) von Merck verwendet.

6) Substanzen und Zusammensetzung der Lösungen

Die Azobenzolderivate sowie 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazin wurden von der Firma Schuchardt, München, und die Leitsalze und Lösungsmittel in der Qualität "pro analysi" von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen.

In Dioxan bilden sich durch Licht- und Lufteinfluß polarographisch störende Peroxyde. Die Reinigung erfolgte durch achtstündige Destillation über Natrium (Rückflußkühler) und anschließende fraktionierte Destillation, wobei der bei $100,5 - 101^{\circ} \text{C}$ siedende Anteil zur Untersuchung verwendet wurde. Die Aufbewahrung erfolgte im Eisschrank bei -20°C .

Zur Reinigung und Trocknung des Dimethylformamids genügt eine Destillation über eine 70 cm lange Kolonne, wobei je ein Fünftel der angesetzten Menge als Vor- und Nachlauf verworfen werden ⁴⁶⁾. Die Mittelfraktion siedet bei $152,5-153^{\circ} \text{C}$; sie enthält 0,02 % Wasser (Karl Fischer). Diese geringe Wassermenge hat keinen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der polarographischen Stromspannungskurven ⁴⁷⁾.

Die Depolarisatorkonzentration betrug (wenn nicht anders vermerkt) in den Versuchslösungen $5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$, die Konzentration des Grundelektrolyten 0,1 Mol/l. Für die verschiedenen pH-Bereiche wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Lösungen verwendet. Sie waren in doppelter Konzentration angesetzt und zum Polarographieren auf die Hälfte verdünnt worden.

Tabelle 1. Verwendete Lösungen.

pH	0	2n HCl
pH	1	0,2n HCl
pH	2	0,02n HCl

pH	3-12	Theorell- und Stenhagen-Puffer ⁴⁸⁾
pH	13	0,2 n NaOH
pH	14	2,0 n NaOH

Lösungsmittel

Zum Studium des polarographischen Verhaltens jeder Verbindung müssen geeignete Lösungsmittel (LM) verwendet werden, in welchen außer guter Löslichkeit der Verbindungen und der ausgewählten Leitsalze auch gut ausgeprägte und auswertbare Stufen erhältlich sind. Da sich organische Verbindungen vielfach nicht in Wasser lösen, werden in diesen Fällen organische LM sowie deren Gemische mit Wasser verwendet; außerdem ergeben sich in nichtwäßrigen Lösungsmitteln neuartige Ein- und Ausblicke, die auch in der Analytik große Bedeutung erlangen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Verbindungen außer in wäßrig-methanolischer Pufferlösung auch in reinem Methanol und in DMF untersucht.

Dioxan-Wassergemische werden für schwerreduzierbare Verbindungen verwendet, da hier mit Tetraalkylammoniumsalzen als Leitsalz bis zu sehr negativen Potentialen (negativer als -2,5 V) die Polarographie möglich ist, während in Wasser oder Methanol bei positiveren Potentialen (bis zu -2,3 V) die Leitsalzabscheidung erfolgt. Reines Dioxan kann nicht zur Polarographie verwendet werden, weil die Leitsalze darin unlöslich sind.

In reinem DMF sind außer den Depolarisatoren auch einige oft verwendete Leitsalze wie Lithium- und Tetraalkylammoniumsalze in den für die Polarographie notwendigen Konzentrationen löslich.

Leitsalze

Außer der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist in der

Polarographie auch die Wahl eines geeigneten Leitsalzes von Wichtigkeit.

Bei den polarographischen Bestimmungen organischer Verbindungen werden als Leitelektrolyte, wo angängig, Alkalisalze (KCl, LiCl, u.a.), Säuren oder Alkalilaugen verwendet. Für schwerreduzierbare Depolarisatoren sind aber die vorgenannten Leitelektrolyte nicht zu verwenden, da hier die Leitsalzabscheidung vor der eigentlichen Depolarisatorreduktion liegt. In solchen Fällen werden meist Tetraalkylammoniumsalze (Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Tetrabutylammonium- Chloride, Bromide und Jodide) verwendet, da diese die negativsten kathodischen Abscheidungspotentiale aufweisen. Ein Nachteil bei der Verwendung dieser Verbindungen kann sich dann ergeben, wenn bei potentiostatischer Elektrolyse eine Halogenabscheidung (aus Jodiden oder Bromiden) zur Farbänderung oder zur Reaktion mit Reduktionsprodukten führt.

III Einfluß der organischen Lösungsmittel und deren Gemische mit Wasser auf die Strom-Spannungskurven einiger untersuchter Depolarisatoren.

Die organischen LM und deren Gemische mit Wasser beeinflussen sowohl die Stufenhöhe als auch die Halbstufenpotentiale der anorganischen und organischen Depolarisatoren. In der Literatur finden sich systematische Untersuchungen, die sich mit diesem Problem befassen. Von Brasher und Jones ⁴⁹⁾ liegen solche Untersuchungen mit Pb^{2+} , Cd^{2+} und Cu^{2+} -Ionen vor. Die Arbeiten von K. Schwabe ⁵⁰⁾ befassen sich neben anorganischen mit zahlreichen organischen Depolarisatoren. Die in vorliegender Arbeit untersuchten Verbindungen zeigen ein Verhalten wie bei anderen organischen Depolarisatoren festgestellt.

Untersucht wurden 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen und p-Aminoazobenzol, welche Verbindungen in allen verwendeten LM (Methanol, Äthanol, Dioxan, Dimethylformamid) und deren Gemischen mit Wasser gut löslich sind.

a) Einfluß auf die Halbstufenpotentiale

Allgemein wurde festgestellt, daß die $E_{1/2}$ mit steigender Konzentration des organischen LM negativer liegen. Diese Verschiebung ist, da es sich bei den Reduktionen der genannten Verbindungen um irreversible Prozesse handelt, ziemlich groß. Bei Verwendung von Dioxan-Wassergemischen wächst die Verschiebung des $E_{1/2}$ geradlinig, während sie bei anderen Lösungsmittelgemischen von der Geradlinigkeit abweicht. In Abb. 4 (a, b) ist die Abhängigkeit des $E_{1/2}$ von der LM-Konzentration veranschaulicht. Durch zahlreiche Untersuchungen wurde festgestellt, daß organische LM eine pH-Verschiebung hervorrufen, die bei Prozessen, die unter Protonenaufnahme erfolgen, zu einer Potentialverschiebung führt. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, laufen bei den untersuchten Depolarisatoren diese Verschiebungen weitgehend parallel zur pH-Änderung (Abb. 4c). Abweichungen, die bei der $E_{1/2}$ -Verschiebung auftreten, sind unter anderem durch Änderung der Depolarisatoraktivität in den verschiedenen Medien, durch Lösungsmitteladsorption an der Hg-Oberfläche⁵⁰⁾ und auch durch verschiedenes Lösungsvermögen der Reaktionsteilnehmer zu erklären.

b) Einfluß auf die Diffusionsstromstärke

Für die mittlere Grenzstromstärke (Stufenhöhe) gilt bei Begrenzung durch Diffusion nach Ilkovic

$$i_d = 0,607 \cdot c \cdot z \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot D^{1/2}$$

Die Änderung des i_d mußte dann bei diffusionsbestimmten Stufen

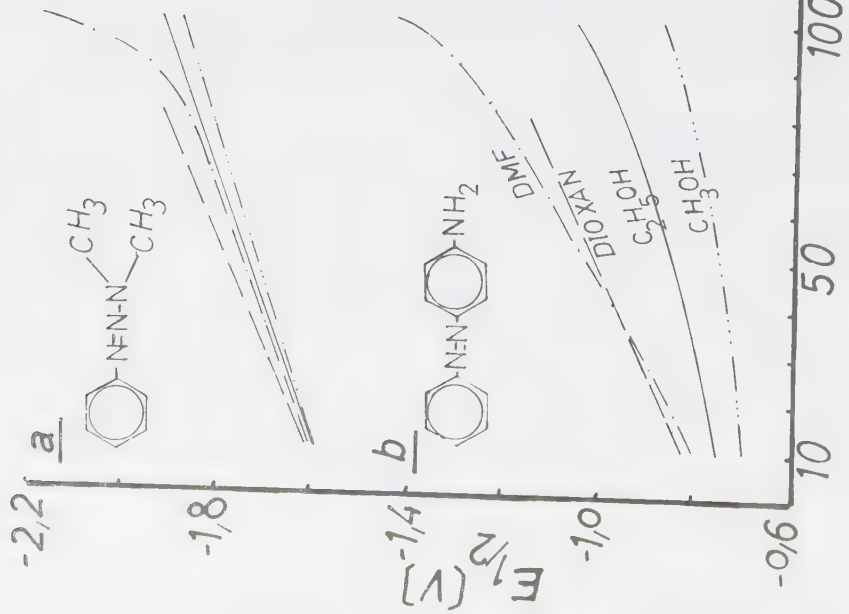
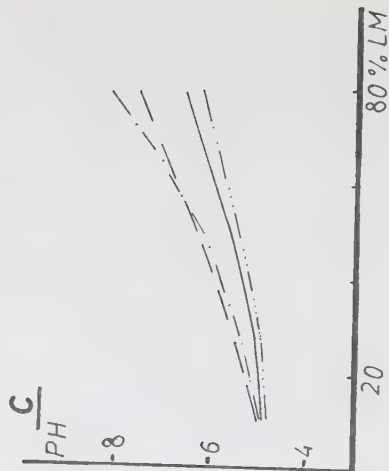


Abb. 4. Einfluß der org. Lösungsmittel auf die Halbstufenpotentiale organischer Depolarisatoren:

- a) $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen ($0,1 \text{ M}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$).
- b) $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ p-Aminoazobenzol ($0,1 \text{ M}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$, identisch mit $0,1 \text{ M LiCl}$).
- c) pH-Änderung des Acetatpuffers ($\text{pH} = 4,62$) durch org. Lösungsmittel.



durch die Änderung dieser Faktoren hervorgerufen sein. Da $\underline{c}$ konstant bleibt (wenn der Depolarisator nicht durch LM zersetzt wird oder damit reagiert), ist bei unverändertem $\underline{z}$ (gleichbleibende Elektrodenreaktion) die Änderung der Stufenhöhe durch die Änderung der anderen drei Faktoren (m , t oder D) bedingt. Wie bekannt, ist die Ausflußgeschwindigkeit m fast unabhängig vom Milieu.

Die Tropfzeit t ändert sich mit der Grenzflächenspannung, die wiederum vom Medium, in das das Quecksilber einströmt, und dem Elektroden-Potential abhängt. Da aber in die Grenzstromgleichung

$$i_d = K \cdot t^{1/6}$$

t nur mit der 6. Wurzel eingeht, kann i_d nicht allzusehr durch die Tropfzeit beeinflusst werden.

Was den Diffusionskoeffizienten D anbelangt, so gilt nach dem Stockes-Einsteinschen Gesetz

$$D = \frac{R \cdot T}{N_1} \cdot \frac{1}{6 \pi \cdot \eta \cdot r}$$

Bei konstantem T und r wird

$$D = \frac{K}{\eta}$$

wobei sich nach Umformung die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Viskosität ergibt zu

$$i_d \cdot \sqrt{\eta} = K$$

Diese Beziehung gilt aber allgemein nur in grober Näherung und zeigt manche Abweichungen, da die Voraussetzungen hierfür vielfach über größere Bereiche veränderter Lösungszusammensetzung nicht mehr zutreffen.

Schwabe et al.⁵¹⁾ weisen auf eine Zunahme von $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ hin. So wurde festgestellt, daß bei der reversiblen Reduktion von Phenosafranin und Caprilblau in Alkoholen, Azeton und Dioxan-Puffergemischen das Produkt $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ eine lineare Funktion des Molenbruches der organischen LM (bis etwa 0,3) ist. Auch bei weiteren organischen Depolarisatoren wurde in Alkohol-Wassergemischen ein Anstieg des Produktes $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ beobachtet⁵²⁾.

Die von mir untersuchten Depolarisatoren zeigten bei kleineren Konzentrationen der organischen LM bis etwa 30 % ebenfalls einen Anstieg von $i_d \cdot \sqrt{\eta}$, wie im folgenden gezeigt wird.

In Abb. 5 und 6 sind experimentell ermittelte Ergebnisse an zwei Verbindungen (p-Aminoazobenzol und 3,3-Dimethyl-1-phenyl-triazen) in verschiedenen organischen LM-Wassergemischen wiedergegeben. Die sich hierbei ergebenden Kurven der Viskositätsabhängigkeit in diesem binären Gemische einerseits und der Grenzstromhöhen der betreffenden Depolarisatoren andererseits zeigen, daß sich im Bereich der Viskositätsmaxima Minima der Grenzstromstärke ergeben.^{*)} Eine Auswertung der Meßergebnisse für die Methanol-Wassergemische der Abb. 5 und 6 nach $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ führt zu Abb. 7. Wie daraus ersichtlich, ist eine Konstanz von $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ bei p-Aminoazobenzol weitgehend zutreffend.

^{*)} Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Ostwald-Viskosimeter bei 20° C ausgeführt. Die Werte für Methanol und Äthanol-Wasser-Gemische stehen in Übereinstimmung mit den in D'Ans Lax⁵³⁾ angeführten Werten.

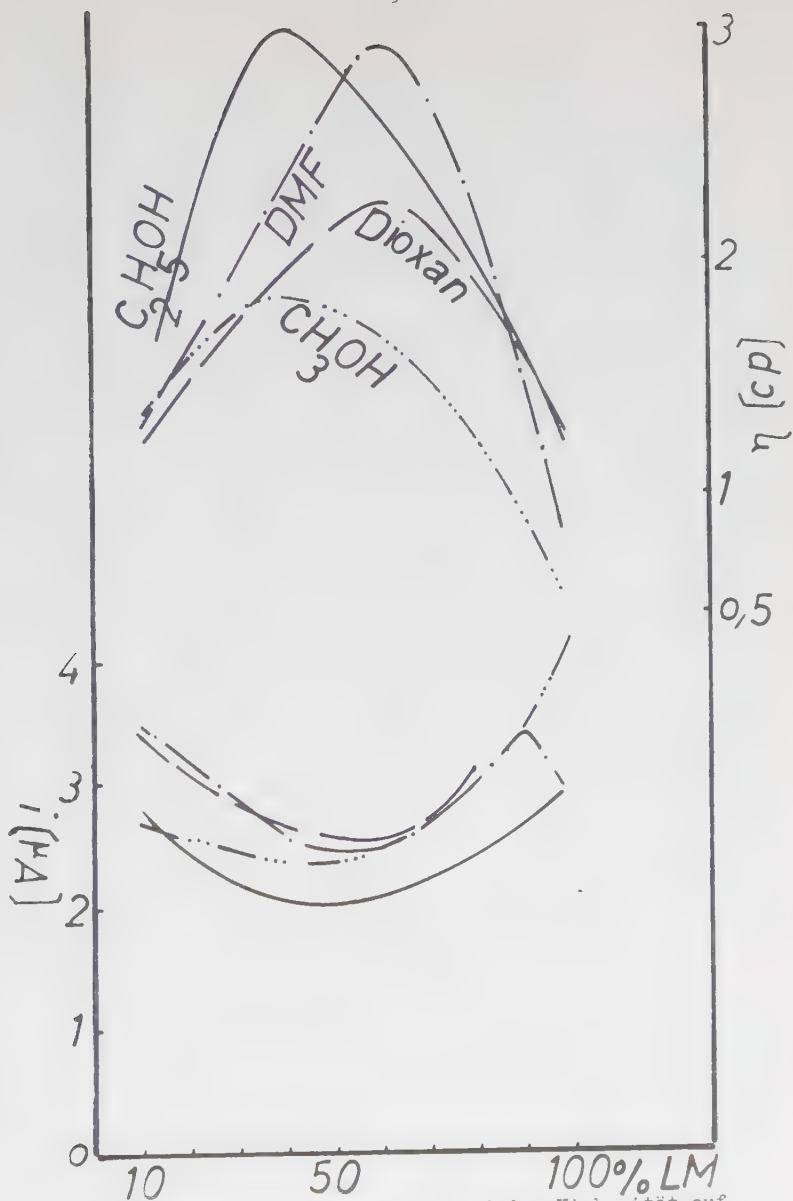


Abb. 5. Viskositätskurven und Einfluß der Viskosität auf die Stufenhöhe des p-Aminoazobenzols.

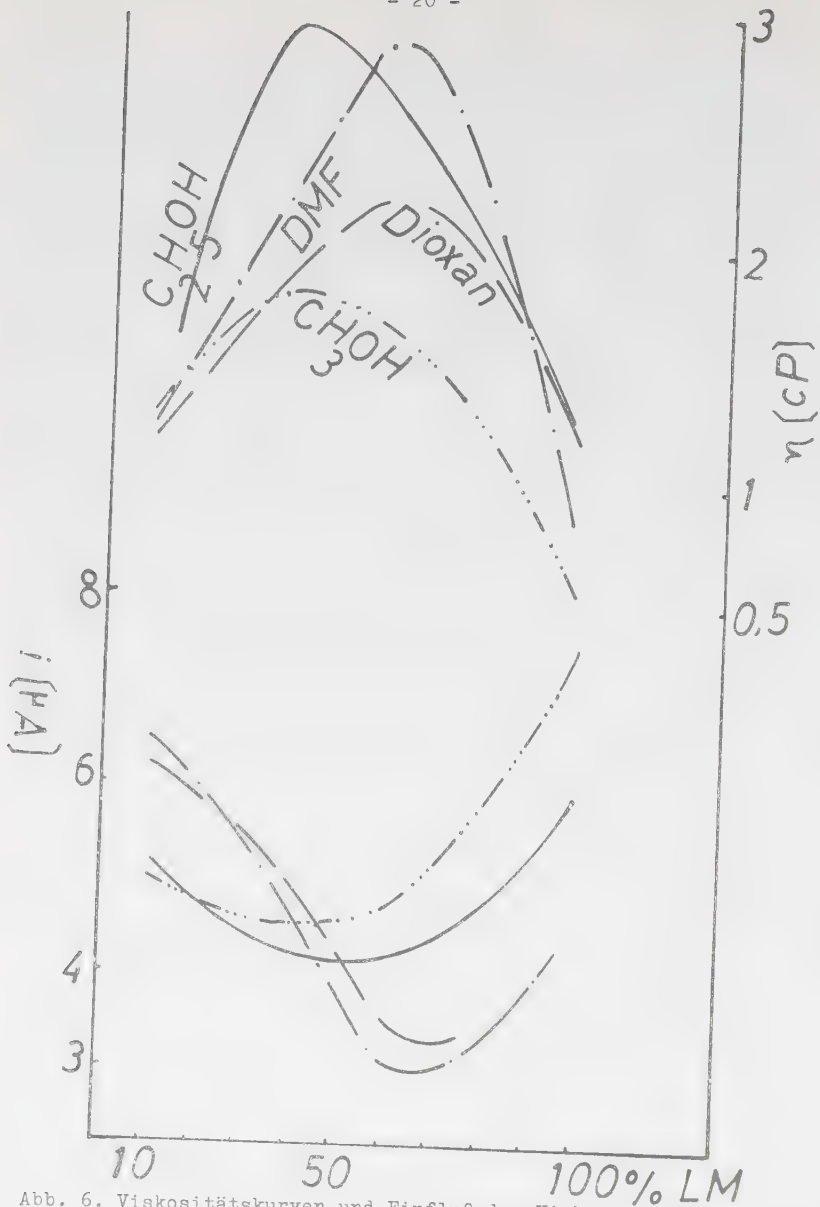
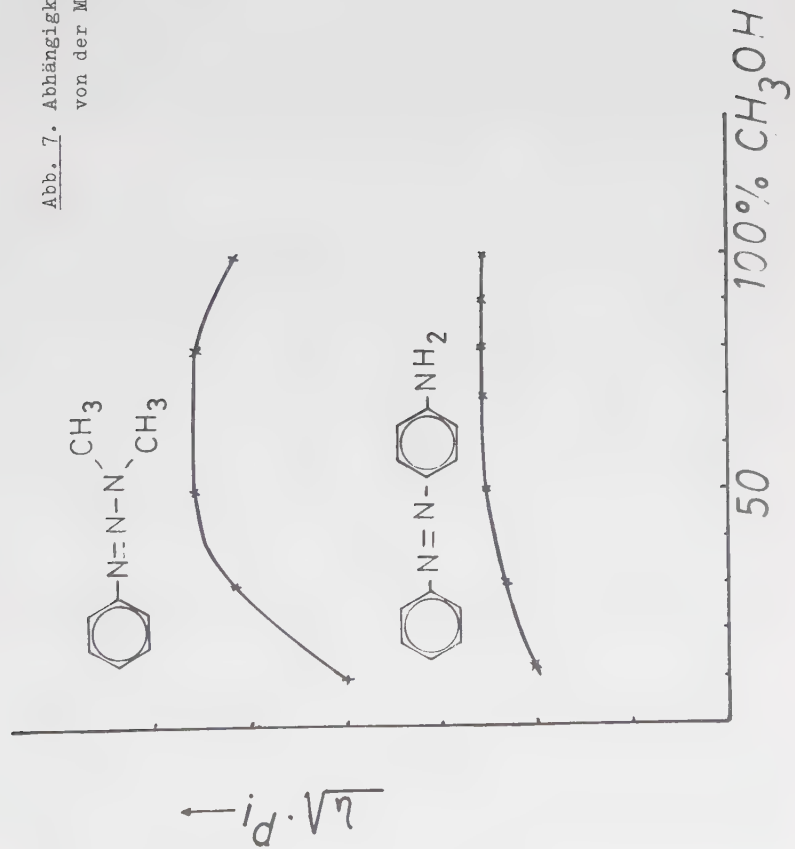


Abb. 6. Viskositätskurven und Einfluß der Viskosität auf die Stufenhöhe des 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazens.

Abb. 7. Abhängigkeit des Produktes $i_d \cdot \eta^{1/2}$ von der Methanolkonzentration.



Nur bei geringer Alkoholkonzentration (geringer als 30 %) sinken die Werte ab.

Bei 5,3-Dimethyl-1-phenyltriazen ist eine Abweichung von der Konstanz sowohl bei hohen wie tiefen Alkoholkonzentrationen gegeben. Diese Inkonstanz muß Besonderheiten in den Solvationsverhältnissen zugeschrieben werden.

IV Triazene

A) Allgemeines über Diazoaminobenzolderivate (Triazene)

a) Synthese

Die Verbindungen wurden nach der in der Literatur beschriebenen Methode ⁵⁴⁾, nämlich durch Einwirkung von Anilin oder von p-substituiertem Anilin auf Diazoniumsalze in schwach saurer oder neutraler Lösung hergestellt. Das übliche Verfahren für Diazoaminobenzol besteht darin, daß man zwei Äquivalente Anilin in drei Äquivalenten Salzsäure löst, ein Äquivalent Natriumnitrit zufügt und schließlich mit Natriumacetat solange abpuffert, bis die Lösung neutral reagiert, wobei Diazoaminobenzol in Form von gelben Blättchen ausfällt.



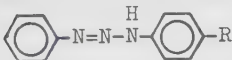
p-Cyano- und p-Äthoxycarbonyl-diazoaminobenzol sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch nach obengenannter Methode.

b) Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Verbindungen sind im allgemeinen feste, gefärbte Substanzen^{*)}, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol dagegen gut löslich sind. p-Nitro-, p-Cyano- und p-Äthoxycarbonyl-diazoaminobenzol sind schwerer löslich als die anderen Triazene.

Die Verbindungen lassen sich aus warmem Alkohol in Form von Blättchen und aus Benzol in platten Prismen auskristallisieren. Die Schmelzpunkte sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Tabelle 2

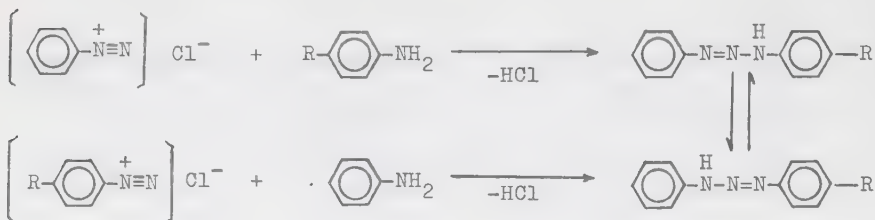
	Fp. gefunden	Fp. Literatur ⁵⁵⁾
R= OCH ₃	88-89° C	86,6 - 87,6° C
Cl	88-89	87,7 - 88,4
H	98-99	99,3 - 100,3
COOC ₂ H ₅	136-137	-
CN	140-142	-
NO ₂	147-148	148 - 148,4

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung.

^{*)} Von den untersuchten Triazenen ist 3,3-Dimethyl-1-phenyl-triazin flüssig und farblos; es ist auch käuflich erhältlich.

c) Tautomerie-Gleichgewicht bei Triazenen

Im Diazoaminobenzol ist das H-Atom beweglich und wandert von einem N-Atom an das übernächste ⁵⁶⁾. Diese Dreistickstoff-tautomerie wurde dadurch bewiesen, daß bei p-substituierten Diazoaminobenzolen eine reduktive Spaltung mit Zinn und Salzsäure zu vier verschiedenen Spaltprodukten führt, die isoliert werden konnten ⁵⁶⁾. Ihre Synthese kann sowohl durch Reaktion von p-substituiertem Anilin mit einem Diazoniumsalz als auch durch Reaktion von Anilin mit einem p-substituierten Diazoniumsalz durchgeführt werden ⁵⁶⁾.



Shemjakin⁵⁷⁾ bewies die Tautomerie der unsubstituierten Verbindung durch Darstellung von zentral und kernständig ¹⁵N-markiertem Diazoaminobenzol und anschließender massenspektroskopischer Analyse des ¹⁴N/¹⁵N-Verhältnisses der Spaltprodukte.

Die Bestimmung des Tautomeriegleichgewichtes der substituierten Verbindungen erfolgte in den letzten Jahren durch IR-Spektroskopie ⁵⁸⁾. Es wurde bewiesen, daß das Verhältnis der beiden Tautomeren



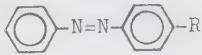
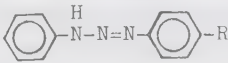
von der Natur der Substituenten abhängig ist. Bei p-ständigen Elektronendonatoren überwiegt Form I gegenüber Form II; die p-Chlorverbindung liegt zu 60 % in Form I vor. Bei Elektronenakzeptoren ist das Verhältnis umgekehrt; die p-Nitroverbindung liegt zu 68 % in Form II vor. Es sind also bei p-Verbindungen die Substituenteneigenschaften für die Lage des Tautomeriegleichgewichtes verantwortlich ⁵⁸⁾.

B) Polarographische Untersuchungen der Triazene
Vergleiche zu Azobenzolderivaten

Für die Bestimmung dieser Verbindungsgruppe erwies sich die Polarographie als eine sehr schnelle und zuverlässige Methode. Die Verbindungen können bei Konzentrationen zwischen 10^{-3} bis 10^{-6} Mol/l qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Die Halbstufenpotentiale, die bei Triazenen ziemlich negativ liegen, erlauben eine einwandfreie Unterscheidung zwischen Triazenen und Azoverbindungen, was insofern von Bedeutung ist, als bei der Synthese von Azoverbindungen auch Triazene als Nebenprodukte gebildet werden. Die Azoverbindungen werden wegen der erweiterten Konjugation der Doppelbindung mit dem Elektronensystem der beiden Benzolringe leichter reduziert. Hierzu erweist sich nach unseren Untersuchungen die Aufnahme der Stromspannungskurven in reinem Methanol mit 0,1 M Lithiumchlorid oder in Methanol-Puffergemisch (50 % Methanol und 0,01 % Gelatine) bei pH 7-8 als sehr geeignet. In Tabelle 4 werden die Reduktionspotentiale einiger p-substituierter Azobenzole ⁵⁹⁾ denen der Diazoaminobenzole gegenübergestellt. Zur quantitativen Behandlung sind die Reduktionsprozesse zu berücksichtigen. Aus der Literatur ^{60,61)} geht hervor, daß die in der p-Stellung substituierten Azobenzole wie das reine Azobenzol an der Hg-Tropfelektrode bei pH= 7-8 zweielektronig reduziert werden. Die Stufenhöhen der Azobenzolderivate können also nach den Elektrodenprozessen (bei dem

zur Untersuchung vorgeschlagenen pH-Wert) die Hälfte der Stufenhöhen von Diazoaminobenzolderivaten betragen, die, wie später erwähnt, 4-elektronig reduziert werden.

Tabelle 3. Halbstufenpotentiale in Methanol (0,1 M LiCl).

	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$
Verb.			
R=			
-OCH ₃	-0,79 V	-1,74 V	0,950 V
-H	-0,74	-1,69	0,950
-Cl	-0,69	-1,60	0,910
-CN	-0,58	-1,40	0,820

Experimentell beträgt das Verhältnis bei pH=7,8:

$$\frac{i_d \text{ (Diazoaminobenzolderivat)}}{i_d \text{ (Azobenzolderivat)}} = \frac{1,8}{1} \quad (\text{Abb. 8 und 9})$$

Die Abweichung von dem zu erwartenden Verhältnis, die etwa 10 % ausmacht, ist auf Verschiedenheit der Diffusionskoeffizienten bei diesen beiden Verbindungstypen zurückzuführen. Die ersten polarographischen Stufen in den Abb. 8 und 9 gehören zu den dort angegebenen Azoverbindungen, während die zweiten Stufen von den entsprechenden Diazoaminobenzolen stammen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in Methanol-Puffergemisch, in Methanol und in DMF durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß die Triazene in allen verwendeten Lösungs-

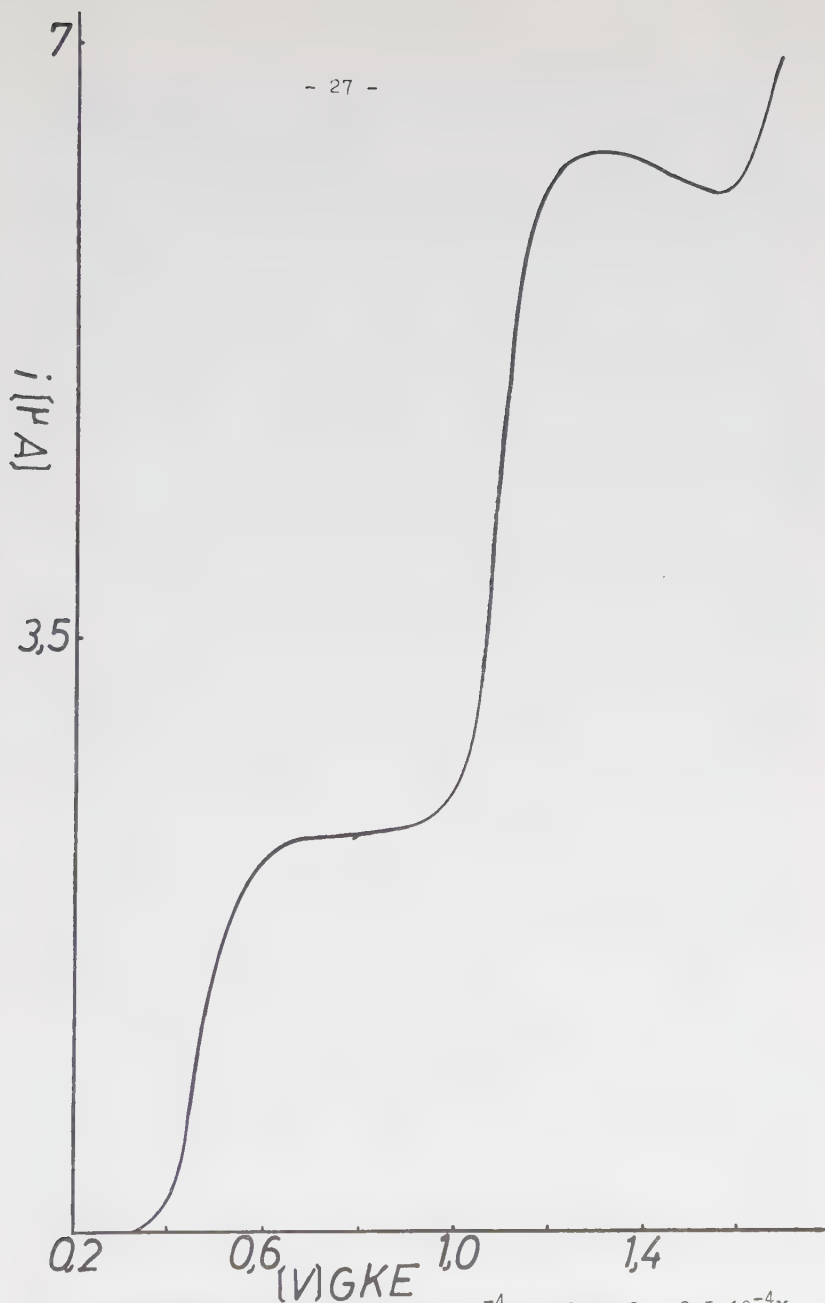


Abb. 8. Stromspannungskurve von $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Azobenzol + $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Diazoaminobenzol bei $\text{pH}=7,8$ (50% Methanol, 0,01% Gelatine :

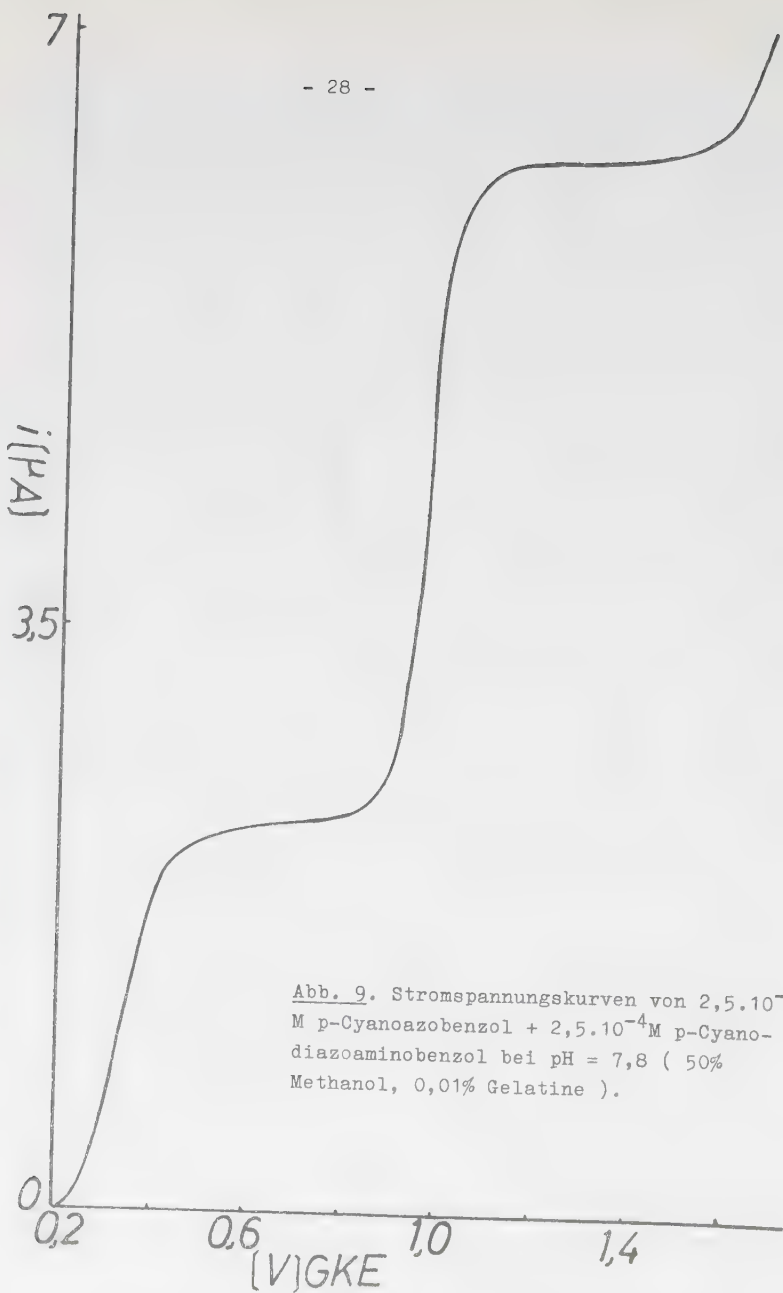


Abb. 9. Stromspannungskurven von $2,5 \cdot 10^{-4}$ M p-Cyanoazobenzol + $2,5 \cdot 10^{-4}$ M p-Cyano-diazoaminobenzol bei $\text{pH} = 7,8$ (50% Methanol, 0,01% Gelatine).

mitteln außer Methanol über längere Zeit haltbar sind. In Methanol ändert sich nach etwa 30 Stunden die Farbe von gelb nach rot. Diese Farbänderung wird durch Licht begünstigt. Die polarographische Stufenhöhe wird kleiner und die Reduktion an der Hg-Tropfelektrode erschwert. Aus diesem Grunde wurden für jede Reihenuntersuchung immer neue Stammlösungen angesetzt. Die Verbindungen sind in neutralem und alkalischem Milieu beständig, dagegen werden sie unter Einwirkung von Mineralsäuren in Diazoniumsalz und Anilin gespalten. Eine Umlagerung in die entsprechende Azoverbindung⁵⁶⁾ nach folgendem Schema



konnte nicht polarographisch verfolgt werden, da sich das Diazoniumsalz unter den polarographischen Bedingungen zersetzt. Es konnte nur der primäre Vorgang (Spaltung des Triazens in Anilin und Diazoniumsalz) aus dem Verlauf der Stromspannungskurven bestätigt werden (Abb. 10). Die erste Stufe gehört zu dem entstandenen instabilen Diazoniumsalz. Die zweite Stufe ist dem Diazoaminobenzol zuzuschreiben, das durch die Säure gespalten wird. Die zeitliche Konzentrationsabnahme des Diffusionsstromes ist aus Abb. 11 zu ersehen.

Die Spaltung der N-N Bindung erfolgt beim p-Methoxydiazoaminobenzol am leichtesten, dagegen sind p-Cyano-, p-Äthoxycarbonyldiazoaminobenzol und 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazin gegen Säure stabiler und können auch in schwach saurem Milieu untersucht werden.

In stark alkalischer Lösung wird der Wasserstoff der $\overset{\text{H}}{\text{--N--}}$ Gruppe abgespalten und die Verbindungen liegen als Anion bzw. als Alkalisalz vor. Diese Dissoziationsreaktion wurde durch spektralphotometrische Messungen in verschiedenen pH-Bereichen verfolgt. Die Wasserstoffabspaltung ist demnach von

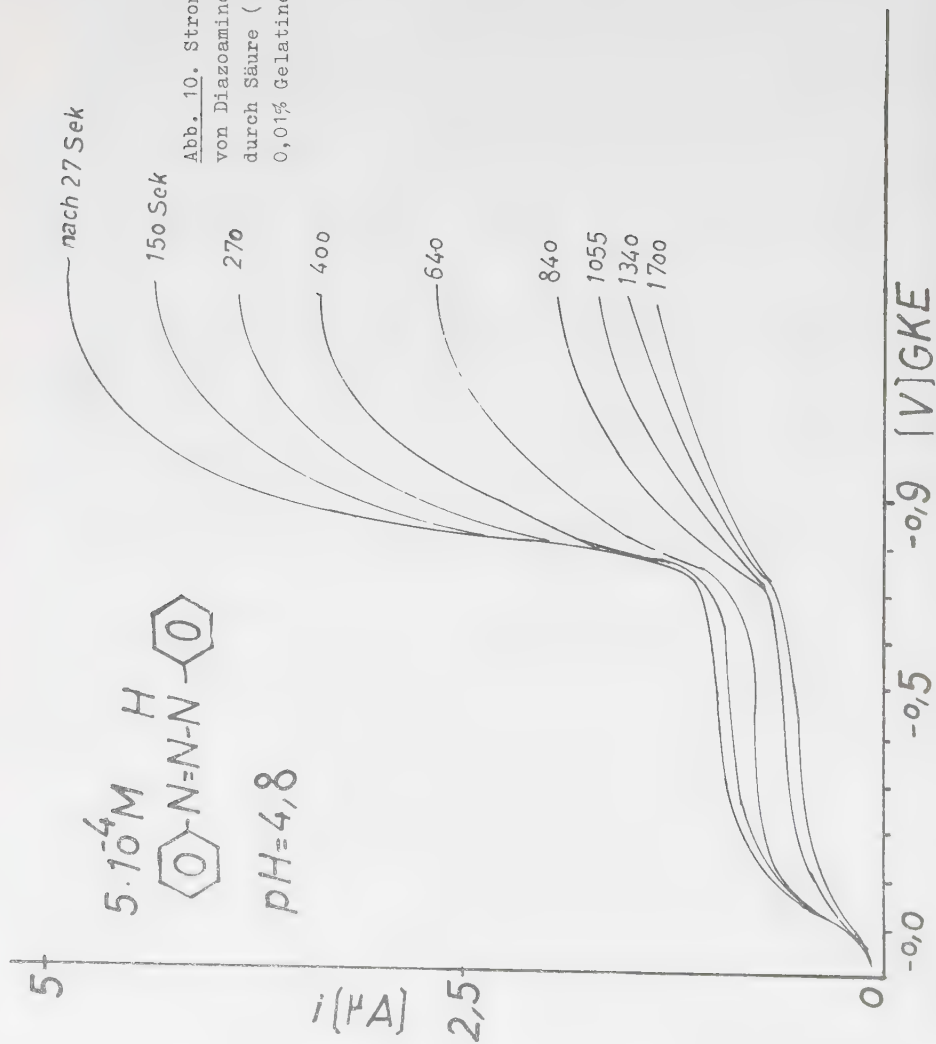
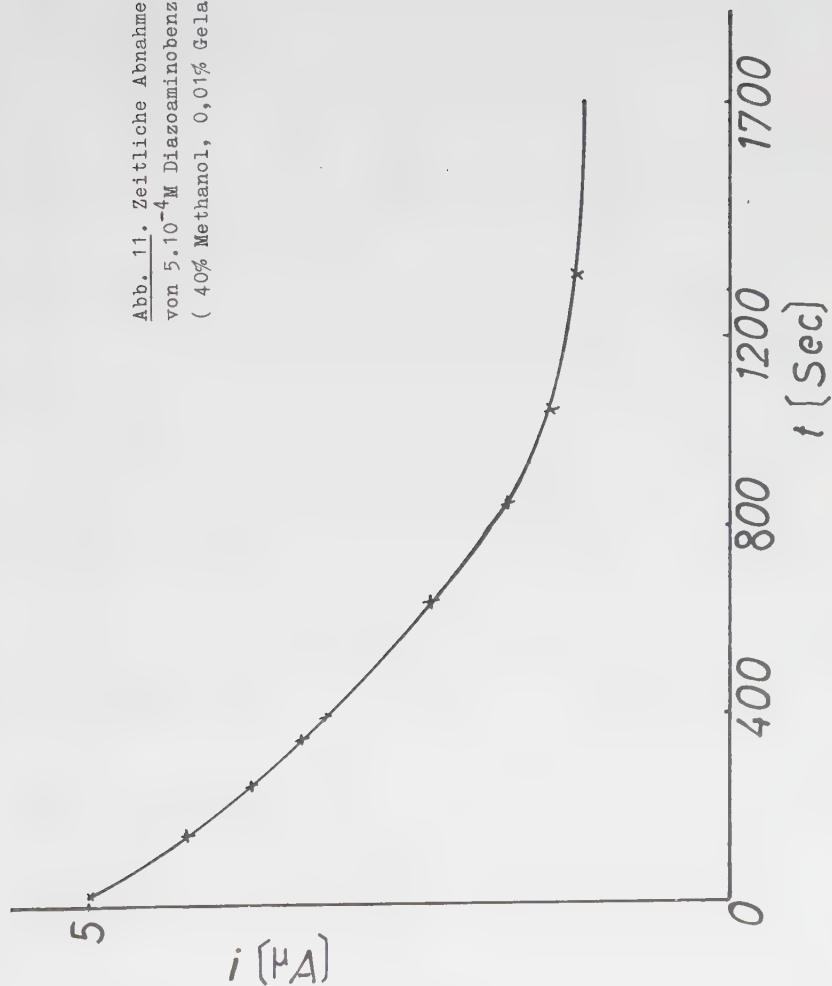


Abb. 10. Stromspannungskurven
 von Diazoaminobenzol, Zersetzung
 durch Säure (40% Methanol,
 0,01% Gelatine).

Abb. 11. Zeitliche Abnahme des Diffusionsstromes
von $5 \cdot 10^{-4}$ M Diazoaminobenzol bei pH = 4,8
(40% Methanol, 0,01% Gelatine).

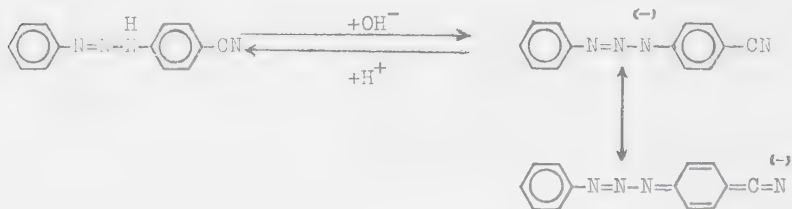


der Natur der Substituenten abhängig. Bei elektronenakzeptor-substituierten Triazenen erfolgt sie schon ab $\text{pH} = 11,5$. Bei elektronendonatorsubstituierten ist sie schwieriger und erfolgt erst in stärker alkalischen Lösungen. Die spektroskopisch ermittelten pK -Werte sind in Tabelle 4 verzeichnet.

Tabelle 4

R	pK_{diss}
-CN	12,2
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	12,6
-Cl	13,1
-H	13,8
$-\text{OCH}_3$	14

p-Cyano- und p-Äthoxycarbonyldiazoaminobenzol ergeben in dem obenerwähnten pH -Bereich eine intensive Rotfärbung. Dieser Farbumschlag ist auf eine Chinoidisierung, d.h. Bildung der mesomeren Grenzform zurückzuführen; sie ist wie folgt zu formulieren:



Durch Säurezugabe in geringer Menge ($\text{pH} < 11,5$) schlägt die rote Farbe wieder nach gelb um. Diese Verbindungen verhalten sich wie Indikatoren.

Der Farbumschlag führt bei p-Chlor- und bei unsubstituiertem Diazoaminobenzol nicht zu so intensiver Rotfärbung. Bei p-Methoxydiazoaminobenzol findet in stark alkalischem Milieu keine Farbänderung nach rot statt.

a) Untersuchungen in Methanol-Puffergemisch

Die Verbindungen wurden bei pH 7-14 untersucht, da im saueren Bereich eine Spaltung stattfindet. Die Konzentration der Depolarisatoren betrug $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l und die des Methanols 50 %. Zur Unterdrückung der Maxima wurde 0,01 % Gelatine verwendet. Grundsätzlich werden die Verbindungen alle unter Aufnahme von 4 Elektronen und 4 Protonen an der Tropfelektrode reduziert, wobei als Reduktionsprodukte bei Diazoaminobenzol Anilin und Phenylhydrazin nachgewiesen wurden (siehe Seite 81)

Die Reduktion verläuft irreversibel und diffusionsbedingt, was aus der Wechselstrompolarographie (keine ausgeprägten Spitzen) und der Abhängigkeit des Grenzstromes von der Hg-Niveauhöhe festgestellt wurde.

Da sich in den Pufferlösungen p-Cyano- und p-Äthoxycarbonyldiazoaminobenzol wegen ihres Akzeptoreffektes anders verhalten als die übrigen untersuchten Triazene, werden sie getrennt besprochen.

Bei p-Nitrodiazoaminobenzol erfolgt erst die Reduktion der Nitrogruppe unter Aufnahme von 4 Elektronen und 4 Protonen zum entsprechenden Hydroxylamin, was aus der Stufenhöhe der Nitroreduktion und aus dem Reduktionspotential der $\text{N}=\text{N}$ Bindung bei dieser Verbindung ersichtlich ist (Abb. 12 und Tabelle 5).

In alkalischem Milieu tritt vor der Nitrostufe noch eine Adsorptionsstufe auf. Die pH-Abhängigkeit des $E_{1/2}$ der Nitrostufe beträgt 55 mV/pH.

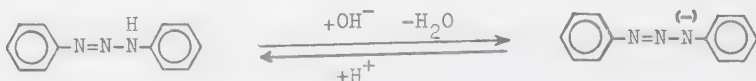
Die Potentialabhängigkeit vom pH ist für die untersuchten Triazene in Tabelle 5 durch die dort angeführten b-Werte wiedergegeben.

Ab etwa pH 8,5 bildet sich eine zweite Reduktionsstufe auf Kosten der ersten Stufe aus (Abb. 12., 13, 14, 15). Diese neue Stufe ist bei Diazoaminobenzolderivaten mit paraständigen elektronenspendenden Substituenten sowie bei unsubstituiertem Diazoaminobenzol pH-unabhängig und erreicht bei pH 12 die volle Höhe.

Die Ausbildung der Doppelstufe ab pH 8,5 läßt u.a. an das Vorhandensein zweier Formen im Gleichgewicht denken, deren Verhältnis vom pH abhängt. Hier sollen 3 Möglichkeiten für diese Erscheinung diskutiert werden:

α) Sie wird durch Tautomerie des Depolarisators verursacht. Diese Annahme ist nicht haltbar, da erstens die Doppelstufe auch bei unsubstituiertem Diazoaminobenzol auftritt, und zweitens bei p-substituierten Triazenen die Energiedifferenz zwischen beiden Tautomeren sehr gering ist (0,1-0,4 Kcal/Mol 58).

β) Sie beruht auf der Abdissoziation des Wasserstoffes im alkalischen Bereich entsprechend



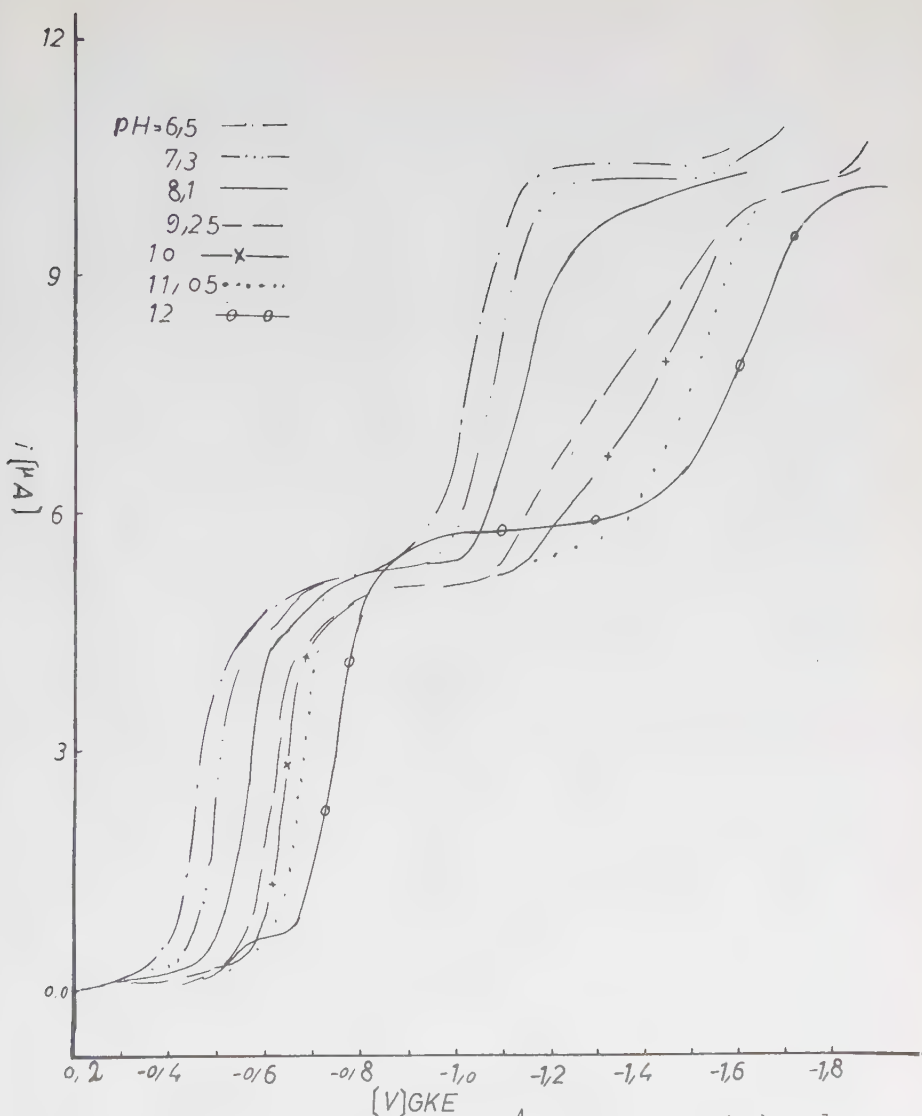


Abb. 12. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ p-Nitrodiazoaminobenzol in Puffer (50% Methanol, 0,01% Gelatine).

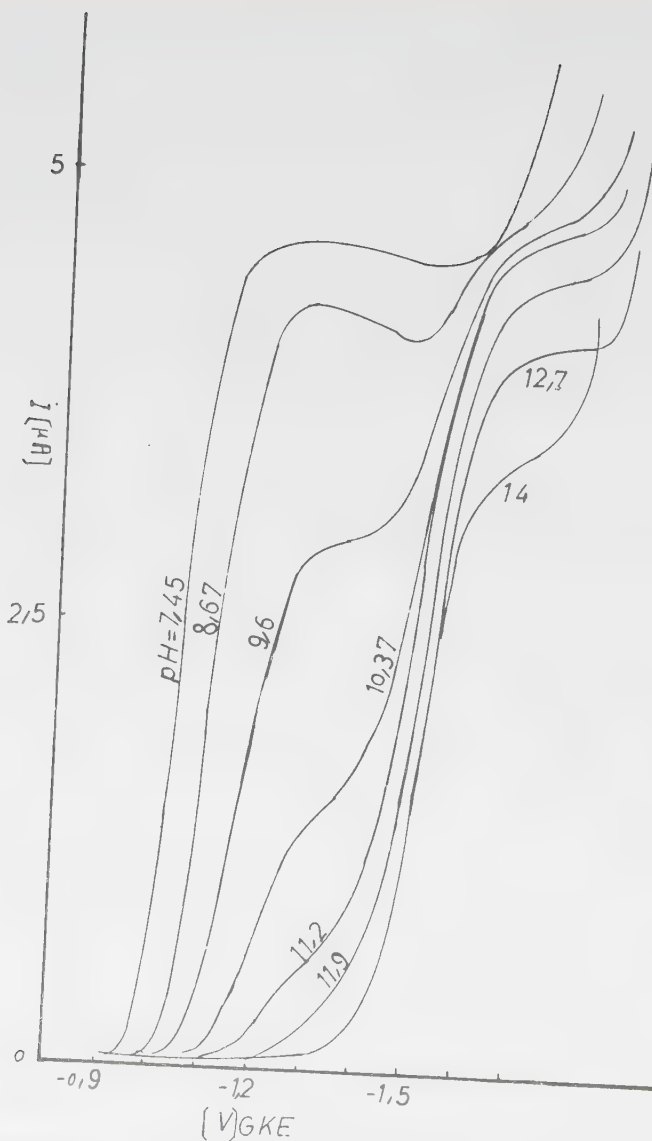


Abb. 13. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Diazoaminobenzol in Puffer (50% Methanol, 0,01% Gelatine).

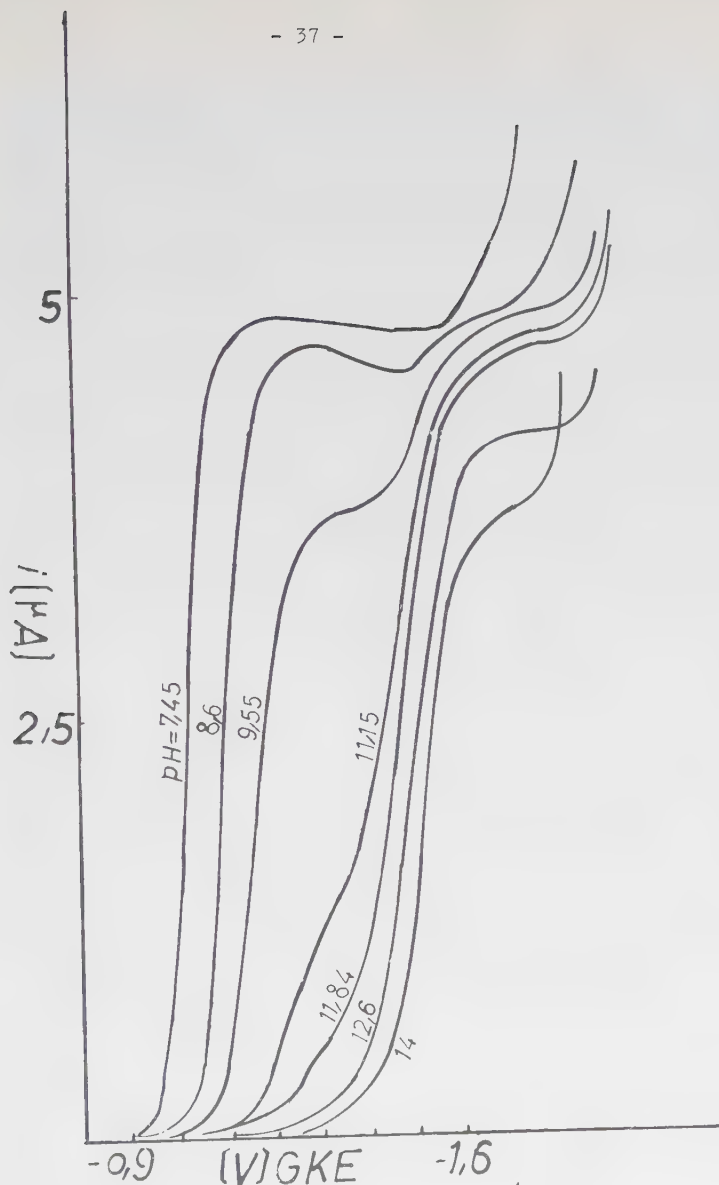


Abb. 14. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ p-Chlordiazoaminobenzol in Puffer (50% Methanol, 0,01% Gelatine).

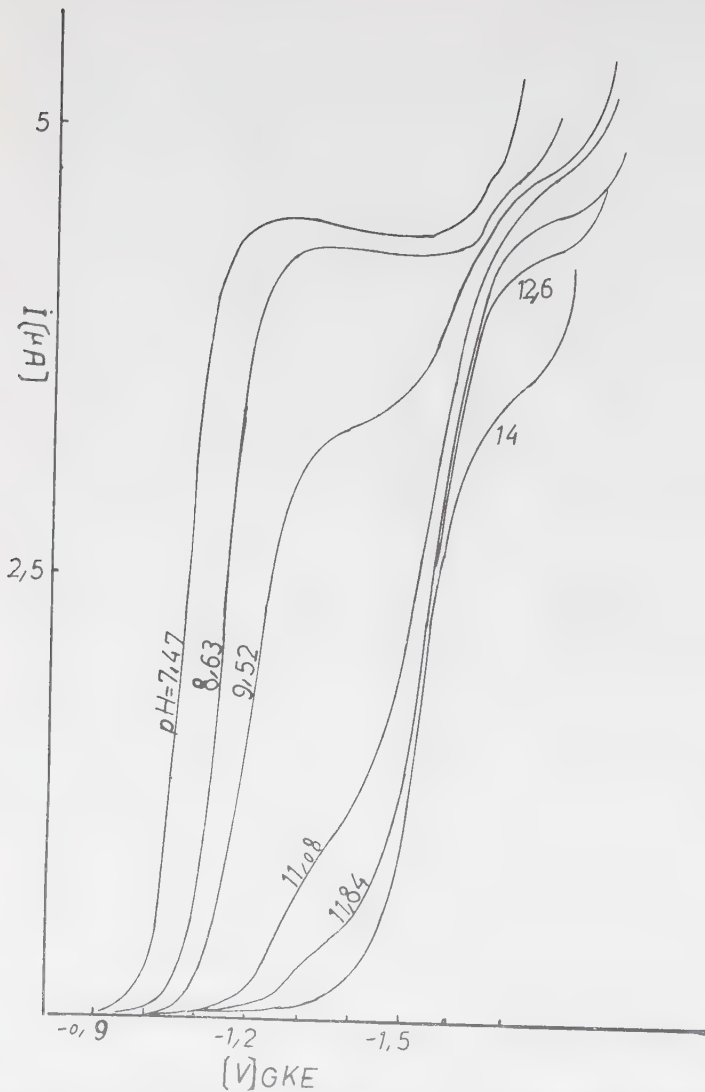


Abb. 15. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ p-Methoxydiazobenzol in Puffer (50% Methanol, 0,01% Gelatine).

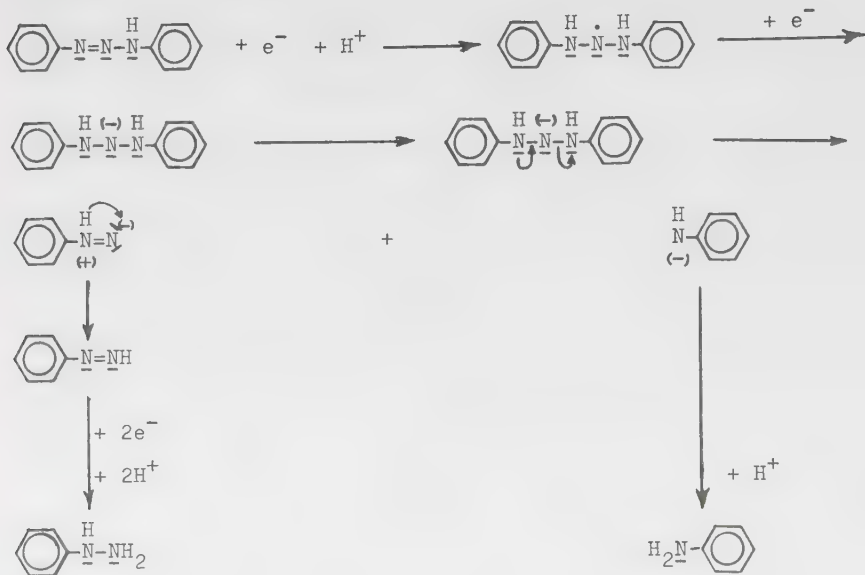
wobei Diazoaminobenzol und das Anion miteinander im Gleichgewicht stehen. Der durch Spektroskopie ermittelte pK_{diss} -Wert ergibt sich demnach zu 14,0 für p-Methoxydiazoaminobenzol und zu 13,8 für Diazoaminobenzol (s. Tabelle 4), so daß nicht anzunehmen ist, daß die zweite Stufe, die schon bei pH 8,5 entsteht und bei pH 12 ihre volle Höhe auf Kosten der ersten Stufe erreicht, von der Reduktion des Anions herrührt.

§) Sie beruht auf zwei verschiedenen Reduktionsmechanismen, wobei die potentialbestimmenden Schritte mit und ohne Beteiligung von Protonen zu formulieren sind. Die erste Stufe entspricht dann primär einer Reduktion mit gleichzeitiger Elektronen- und Protonenaufnahme, wobei die Protonenaufnahme aus dem Puffer erfolgt. Die Reduktion der zweiten Stufe erfolgt unter primärer Aufnahme eines Elektrons. Die Protonenaufnahme aus dem Lösungsmittel schließt sich an. Ein Beweis dafür ist die pH-Unabhängigkeit der zweiten Stufe. Auch der kinetische Charakter der zweiten Stufe bestätigt diese Annahme.

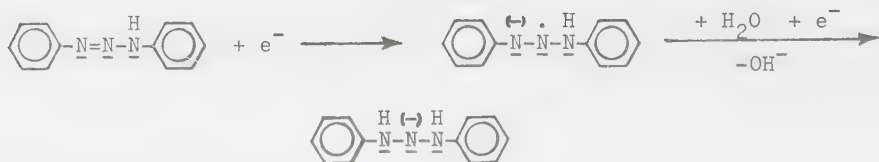
Daß der primäre Schritt - wie aus der nachstehenden Formulierung hervorgeht - auf gleichzeitiger Aufnahme von Proton und Elektron in einer Grenzflächenreaktion beruht, läßt sich durch Zusatz von Triphenylphosphinoxid (TPO), das von Holleck und Mitarbeitern ^{62,63,64}) öfters zum Aufklären von Reduktionsmechanismen verwendet wurde, stützen. Durch Zugabe von 0,1 % TPO wird die als Grenzflächenreaktion ablaufende Protonenaufnahme inhibiert. Wie aus Abb. 21 und 22 hervorgeht, verringert sich die erste Stufe durch TPO beträchtlich zugunsten der zweiten.

Reduktionsmechanismus des Diazoaminobenzols im Puffer

pH 7-12 (erste Stufe)



pH > 8,5 (zweite Stufe)



Der weitere Reduktionsverlauf ist wie oben; die Protonen werden hier aus dem Lösungsmittel herangezogen.

Bei p-Cyano- und p-Äthoxycarbonyl-diazoaminobenzol ist die zweite Stufe in den Polarogrammen unvollkommen ausgebildet und nur undeutlich erkennbar (Abb. 16, 17). Diese Stufe ist im Gegensatz zu den donatorsubstituierten Triazenen pH-abhängig (auch bei p-Chlordiazoaminobenzol wird eine geringe pH-Abhängigkeit der zweiten Stufe beobachtet).

Dieses von den übrigen untersuchten Triazenen abweichende Verhalten ist zu verstehen, da die akzeptorsubstituierten Triazene in alkalischen Lösungen leichter ihr H-Atom abspalten und dabei auch chinoide Struktur annehmen.

Die Abnahme der Grenzströme im alkalischen Bereich, die bei akzeptorsubstituierten Triazenen schon ab pH 8 auftritt, läßt sich auf die Abdissoziation des H-Atoms zurückführen. Das zum Teil entstandene Anion ist schwerreduzierbar und sein Reduktionspotential liegt erst nach der Abscheidung des Pufferkations, so daß dessen Reduktionsstufe nicht auf dem Polarogramm zu beobachten ist. Ein Vergleich zwischen den durch Spektroskopie ermittelten pK-Werten und den Abnahmen der Grenzströme der Triazene bestätigt diese Annahme.

Tabelle 5

Substituent	pK _{diss}	Abnahme der Grenzströme von pH 7,85 bis pH 11,4 in %
-OCH ₃	14	3,5
-H	13,8	5,0
-Cl	13,1	7,5
-COOC ₂ H ₅	12,6	10,5
-CN	12,2	13,5

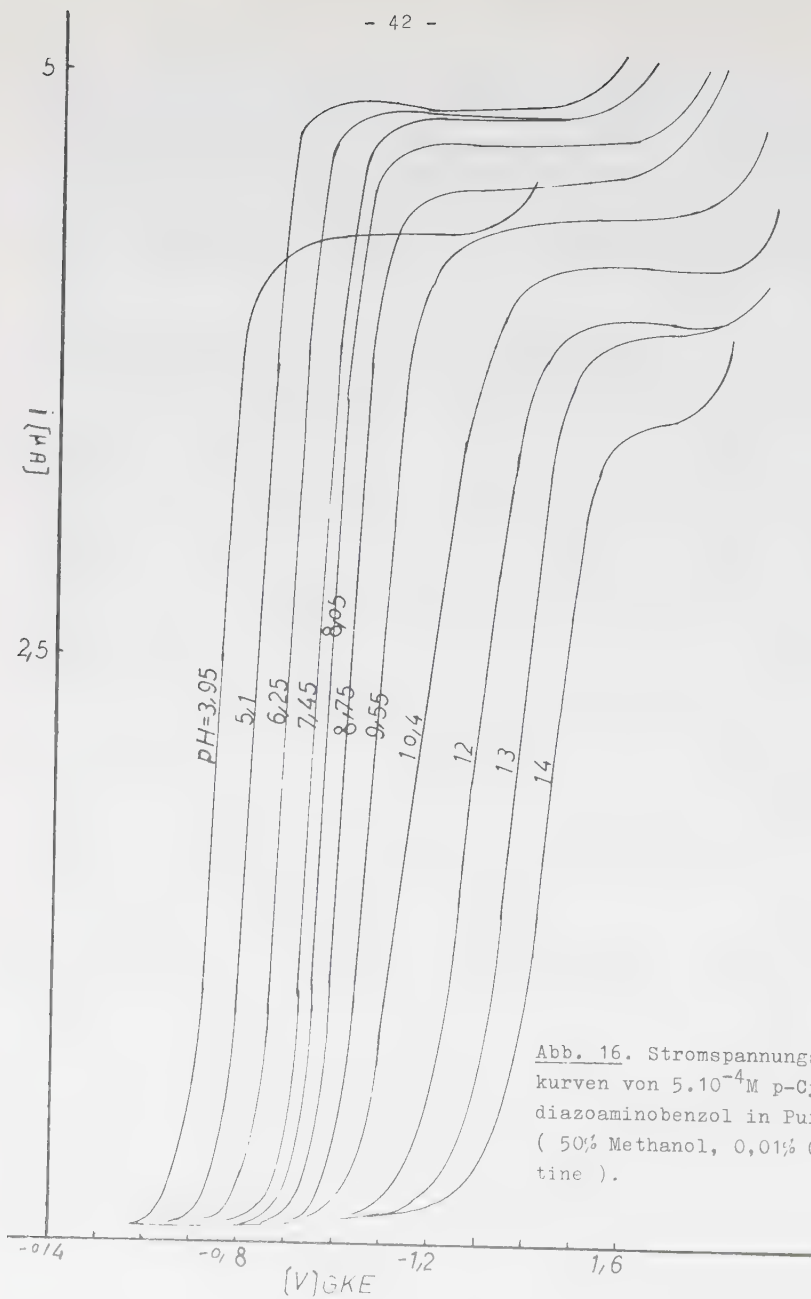


Abb. 16. Stromspannungs-
kurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ p-Cyano-
diazaminobenzol in Puffer
(50% Methanol, 0,01% Gela-
tine).

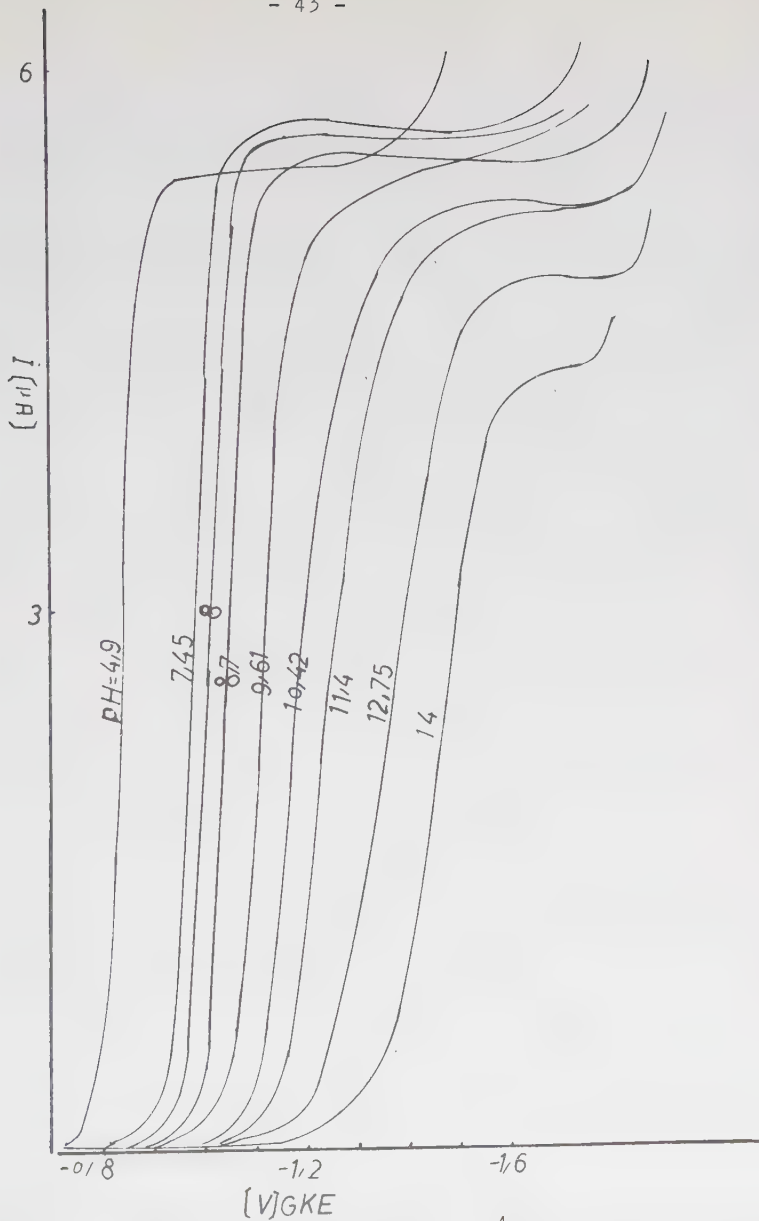


Abb. 17. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ p -Äthoxycarbonyldiazaminobenzol in Puffer (50% Methanol, 0,01% Gelatine).

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß die Abdissoziation des H-Atoms (Erniedrigung der Stufenhöhe) bei elektronenakzeptor-substituierten Triazenen (niedrigeres pK) leichter erfolgt.

3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen ist beständiger als andere Triazene und auch im schwach sauren Milieu polarographisch bestimmbar.

Bei steigendem pH nimmt aber die Stufenhöhe stark ab und schon bei pH 9,6 ist fast keine Stufe mehr vorhanden (Abb. 18). Bei Zugabe von kleinen Mengen Säure entsteht die Stufe wieder und wächst durch weitere Säurezugabe an (Abb. 19).

Aus zahlreichen Untersuchungen und auch aus dem Verhalten in Methanol, mit und ohne Benzoesäure, die später besprochen werden, konnte festgestellt werden, daß die Verbindung in unprotonisierter Form wegen Fehlens des zweiten Benzolringes und durch den +M-Effekt der der N=N-Bindung benachbarten $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe schwer reduzierbar ist. Das Reduktionspotential liegt erst nach der Abscheidung des Pufferkations. Im schwach sauren und neutralen Bereich wird die Verbindung an Stickstoff 3 $\text{[}(\text{CH}_3)_2\text{N-}]$ protonisiert. Die Änderung des Donatorsubstituenten $\text{R}_2\text{N-}$ zum Akzeptorsubstituenten R_3N^+ , die eine starke Verminderung der Elektronendichte an der N=N-Gruppe zur Folge hat, ist für die positiveren Reduktionspotentiale in schwach saurem und neutralem Milieu verantwortlich.

Die pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale der Triazene zeigen zumindest in einem bestimmten Bereich lineares Verhalten (Abb. 20). Sie ist durch die lineare Beziehung $E_{1/2} = a + b \cdot \text{pH}$ wiederzugeben. In Tabelle 6 sind die a und b-Werte für Triazene verzeichnet.

Abb. 18. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazin in Puffer (40% Methanol, 0,02% Gelatine).

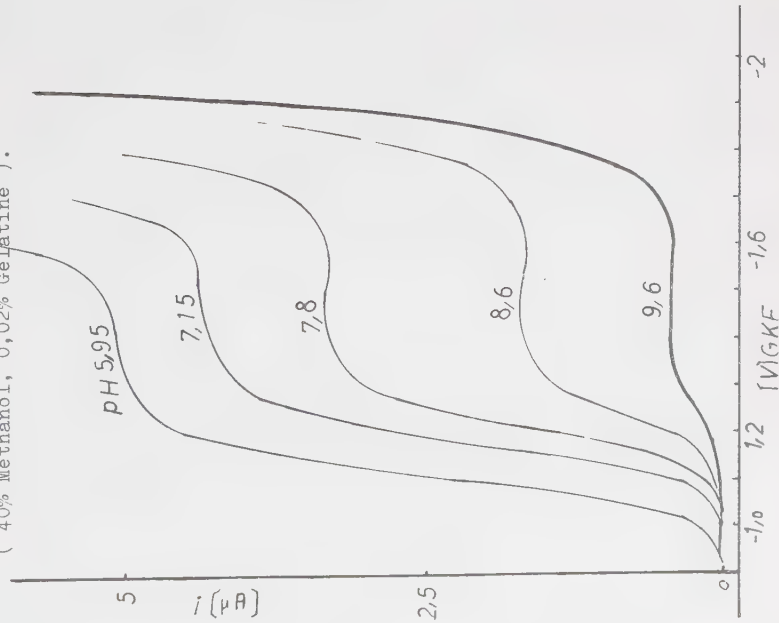
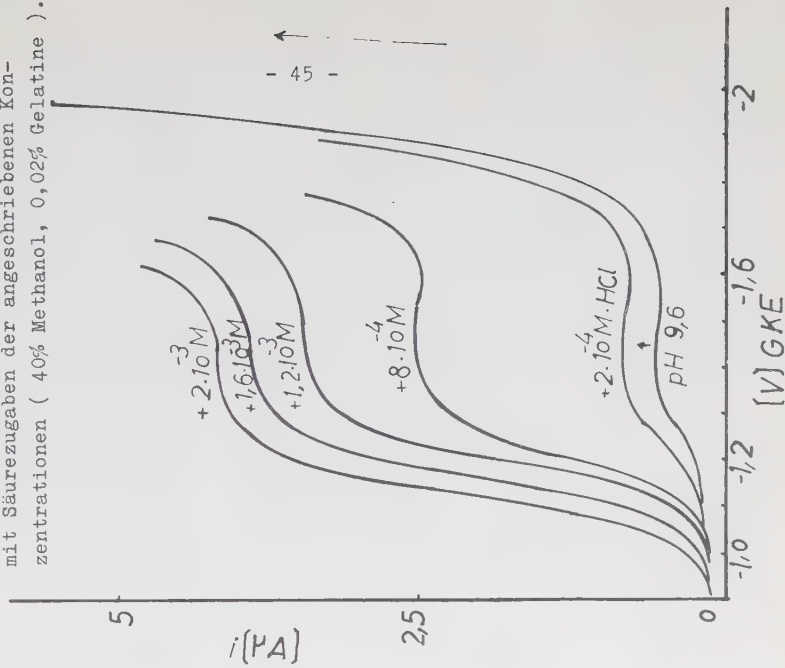


Abb. 19. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazin bei $\text{pH} = 9,6$ mit Säurezugaben der angegebenen Konzentrationen (40% Methanol, 0,02% Gelatine).



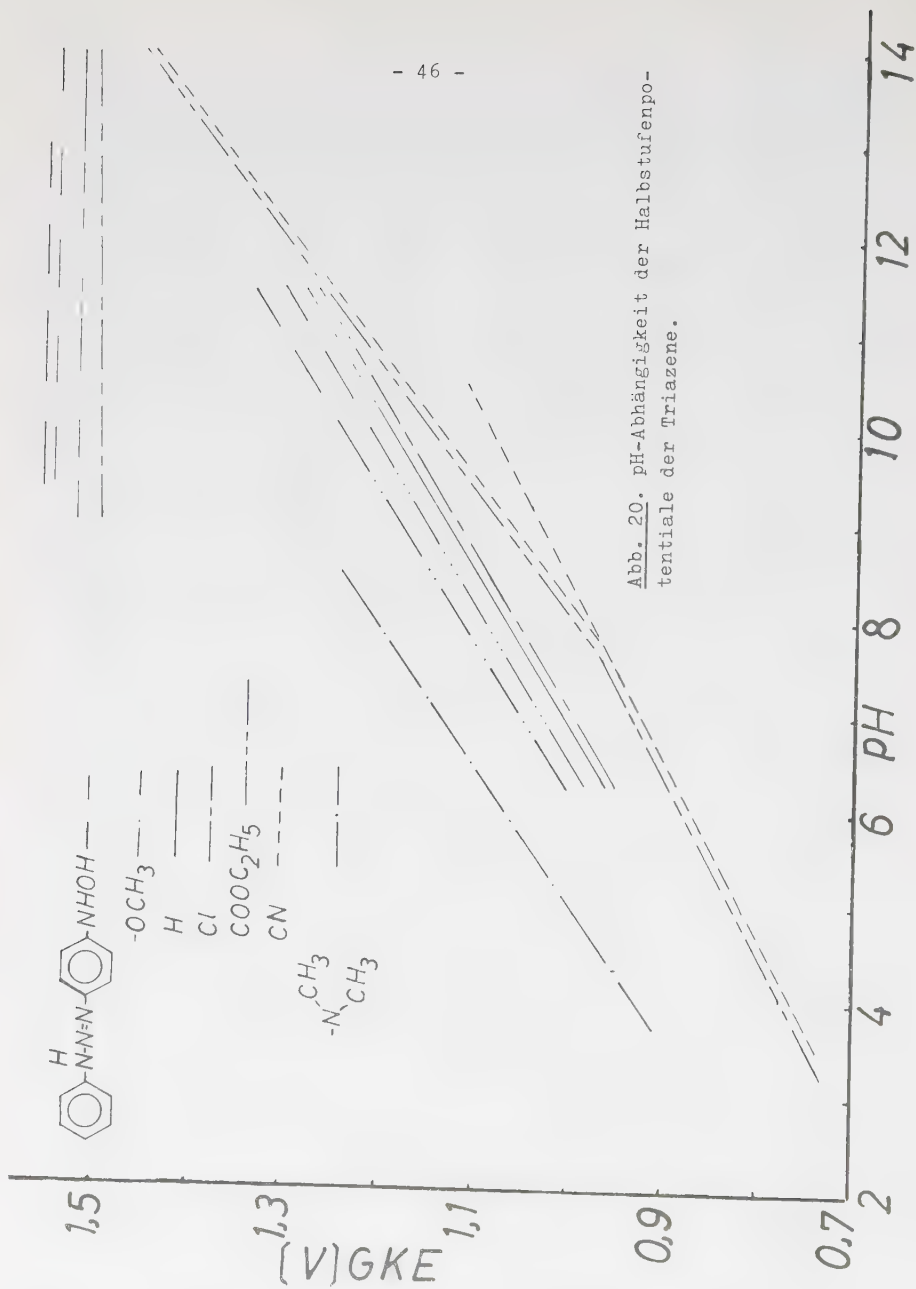
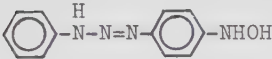
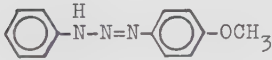
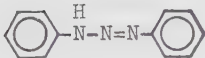
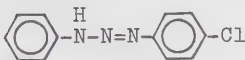
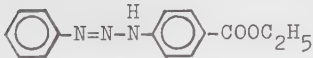
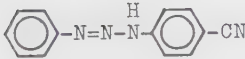
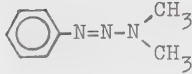


Tabelle 6

Verbindung	a	b	für den pH-Bereich
	-0,60 V -1,565	-0,062V -0,0	7 - 12 8,5 - 13
	-0,595 -1,55	-0,062 -0,0	7 - 12 8,5 - 14
	-0,57 -1,525	-0,062 -0,0	7 - 12 8,5 - 14
	-0,56V -1,5	-0,061V -0,0	7 - 12 8,5 - 14
	-0,56 -0,38	-0,055 -0,076	4 - 8 8 - 14
	-0,55 -0,37	-0,055 -0,076	4 - 10 8 - 14
	-0,645	-0,070	4 - 9,6

a stellt das auf pH 0 extrapolierte Halbstufenpotential dar und kann wie die b-Werte (Potentialabhängigkeit vom pH) als Maß für die Donator- bzw. Akzeptoreigenschaft der Substituenten im angegebenen pH-Bereich angesehen werden.

b) Veränderung der polarographischen Stufe der Triazene durch oberflächenaktive Stoffe

Bei der Reduktion der Triazene an der Tropfelektrode in gepuffertem und methanolisch-wässrigem Milieu treten verschiedenartige Maxima auf. Die zur Unterdrückung der Maxima zugesetzten oberflächenaktiven Stoffe führen mit wachsender Konzentration neben der Maximabeseitigung auch zur Veränderung der Kurvengestalt. Während mit Triphenylphosphinoxid (TPO) überall eine inhibierende Wirkung beobachtet wird, tritt bei Gelatinezugabe je nach der Konzentration eine inhibierende oder katalysierende Wirkung auf. Abb. 21 und 22 zeigen das Verhalten des Diazoaminobenzols in Pufferlösung mit Gelatine, TPO und ohne oberflächenaktive Zusätze. Durch kleinere Konzentrationen von Gelatine (0,01 %) werden die Halbstufenpotentiale beachtlich positiviert, obwohl Gelatine selbst an der Hg-Oberfläche adsorbiert ist und eine Hemmung des Prozesses zur Folge haben könnte. Größere Konzentrationen an Gelatine führen zur Verminderung der Stufenhöhe infolge Depolarisatorverdrängung und damit zur Hemmung des Elektrodenprozesses. Es macht sich dies durch Verschiebung des Halbstufenpotentials zu negativeren Werten bemerkbar (Abb. 23).

Die Wirkung der oberflächenaktiven Stoffe bei der polarographischen Azogruppenreduktion wurde weitgehend von Holleck und Mitarbeitern ⁶⁵⁾ untersucht, wobei bereits besonders bei der Reduktion des Azoxybenzols ⁶⁶⁾ neben einer inhibierenden auch die katalysierende Wirkung der Gelatine festgestellt wurde. Es wird angenommen, dass der gehemmte Elektrodenprozeß nicht einheitlich verläuft und über zwei Reaktionswege erfolgt, die als Lösungsreaktion und Grenzflächenreaktion bezeichnet werden ⁶⁵⁾. Hierbei wird die rascher ablaufende Grenzflächenreaktion infolge Adsorptionsverdrängung des Depolarisators durch die Inhibitor-molekeln ausgeschaltet, und die Reaktion erfolgt dann über die langsamere Lösungsreaktion.

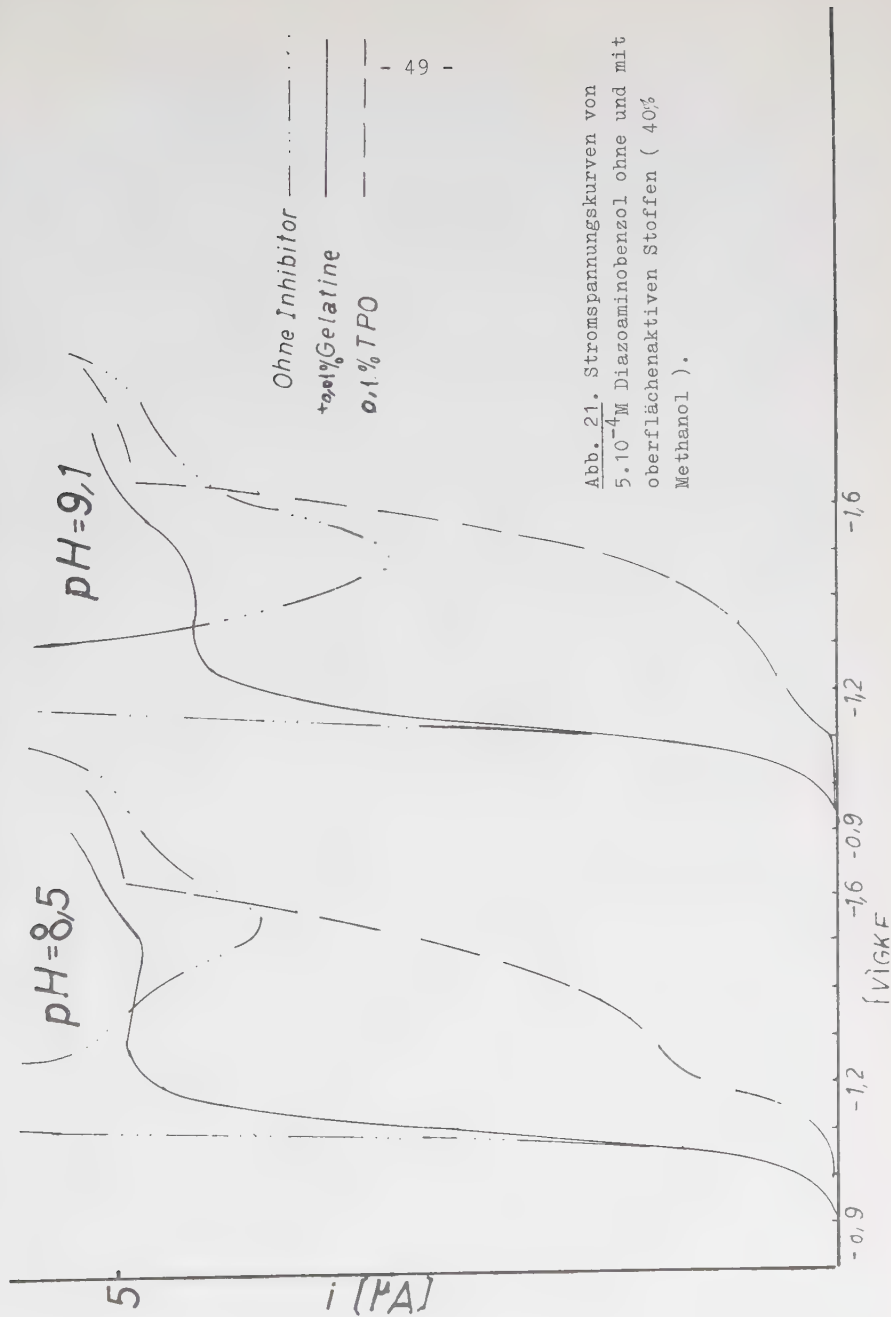


Abb. 21. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4}$ M Diazoaminobenzol ohne und mit oberflächenaktiven Stoffen (40% Methanol).

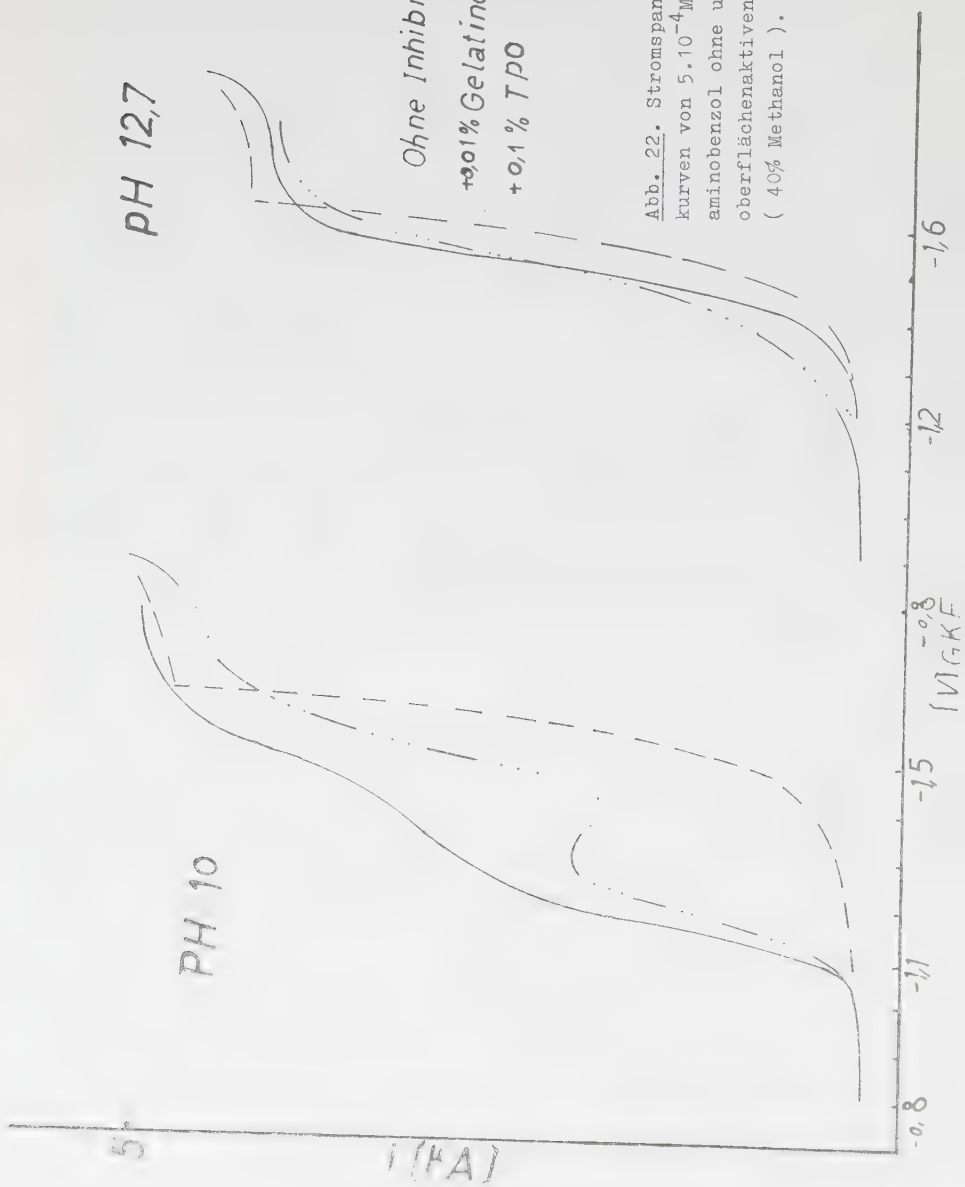


Abb. 22. Stromspannungs-
kurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Diazo-
aminobenzol ohne und mit
oberflächenaktiven Stoffen
(40% Methanol).

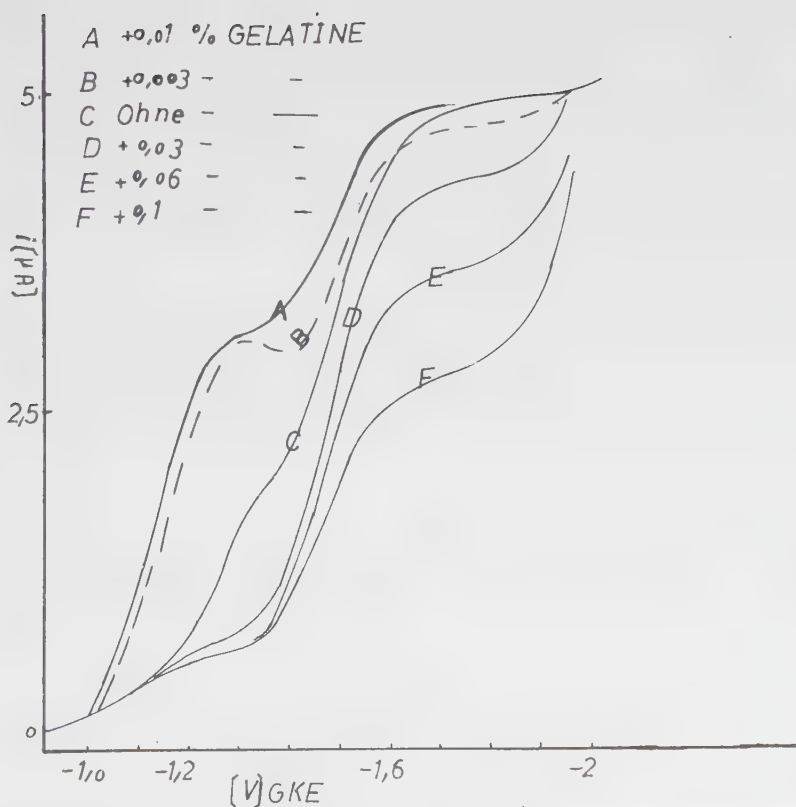


Abb. 23. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ p-Methoxy-diazoaminobenzol in 40% Methanol ohne und mit Gelatine der angegebenen Konzentration (0,1 M LiCl).

Für die katalysierende Wirkung der Gelatine wird die rasche Protonennachlieferung durch Gelatine angenommen⁶⁵⁾; sie wird durch eine Protonenübertragung über Wasserstoffbrücken der Gelatine erklärt. Das Vorliegen solcher Wasserstoffbrücken ließ sich auch aus Leitfähigkeitseffekten in Gelatinefolien⁶⁷⁾ herleiten. Diese Annahmen werden durch die Untersuchungen an Triazenen bestätigt.

Die inhibierende und katalysierende Wirkung der Gelatine ist in Methanol-Wassergemischen bei Anwendung von Li^+ als Leitsalz kation besonders ausgeprägt. Bei Anwendung der NR_1 -Salze wird nur geringe Inhibition und kein katalysierender Effekt beobachtet (Abb. 24, 25). Das beruht darauf, daß die NR_4 -Salze auch bei dem Reduktionspotential der Triazene an der Elektrode adsorbiert werden, was aus den Ergebnissen des folgenden Kapitels hervorgeht.

Da die bisherigen Ausführungen bereits zeigen, daß die Grenzflächenverhältnisse wesentlich den Reduktionsprozeß beeinflussen, ist es erforderlich, bei polarographischen Untersuchungen der Triazene auf den Gehalt an oberflächenaktiven Stoffen zu achten.

c) Untersuchungen in Methanol

c₁) Einfluß der Leitsalze auf die Reduktionspotentiale der Triazene

Bei diesen Reihenuntersuchungen von Triazenen in Methanol wurde festgestellt, daß die Reduktionspotentiale dieser Verbindungen stark von der Natur des verwendeten Leitsalzes abhängig sind. Mit 0,1 M Tetraalkylammoniumsalzen sind die Halbstufenpotentiale von p-Nitro-, p-Methoxy-, p-Chlor- und von unsubstituiertem Diazoaminobenzol um etwa 180 mV positiver

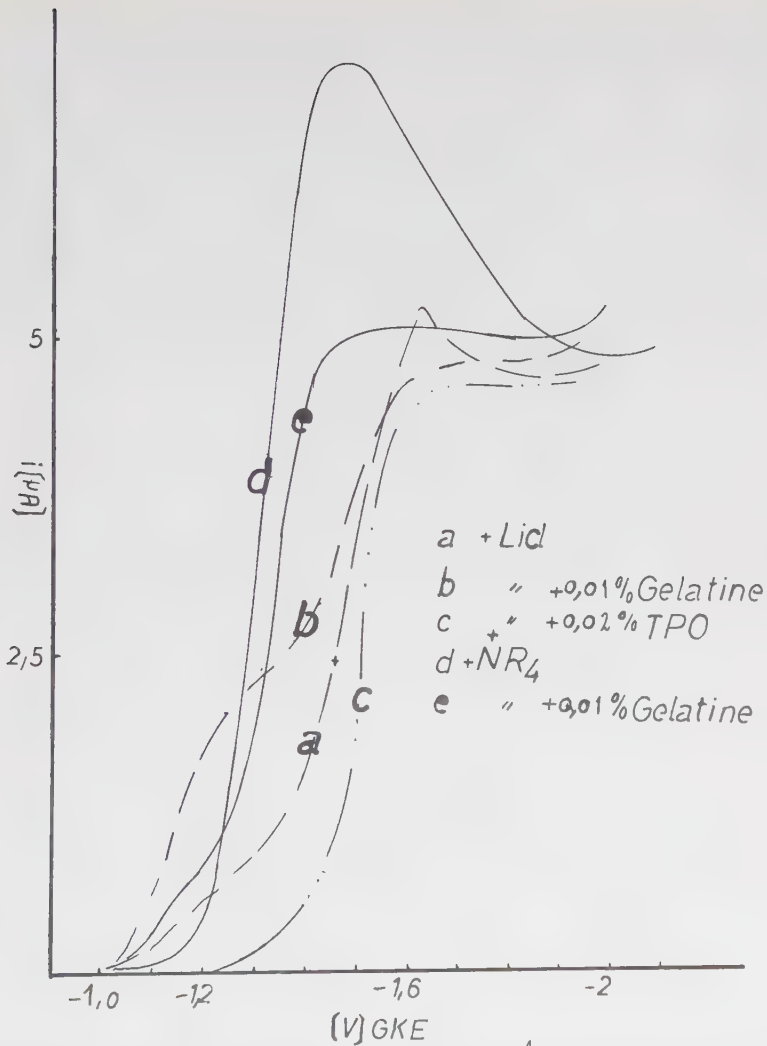


Abb. 24. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ Diazoaminobenzol in 40% Methanol ohne und mit oberflächenaktiven Stoffen ($0,1 M$ LiCl bzw. $0,1 M$ $(C_2H_5)_4NJ$).

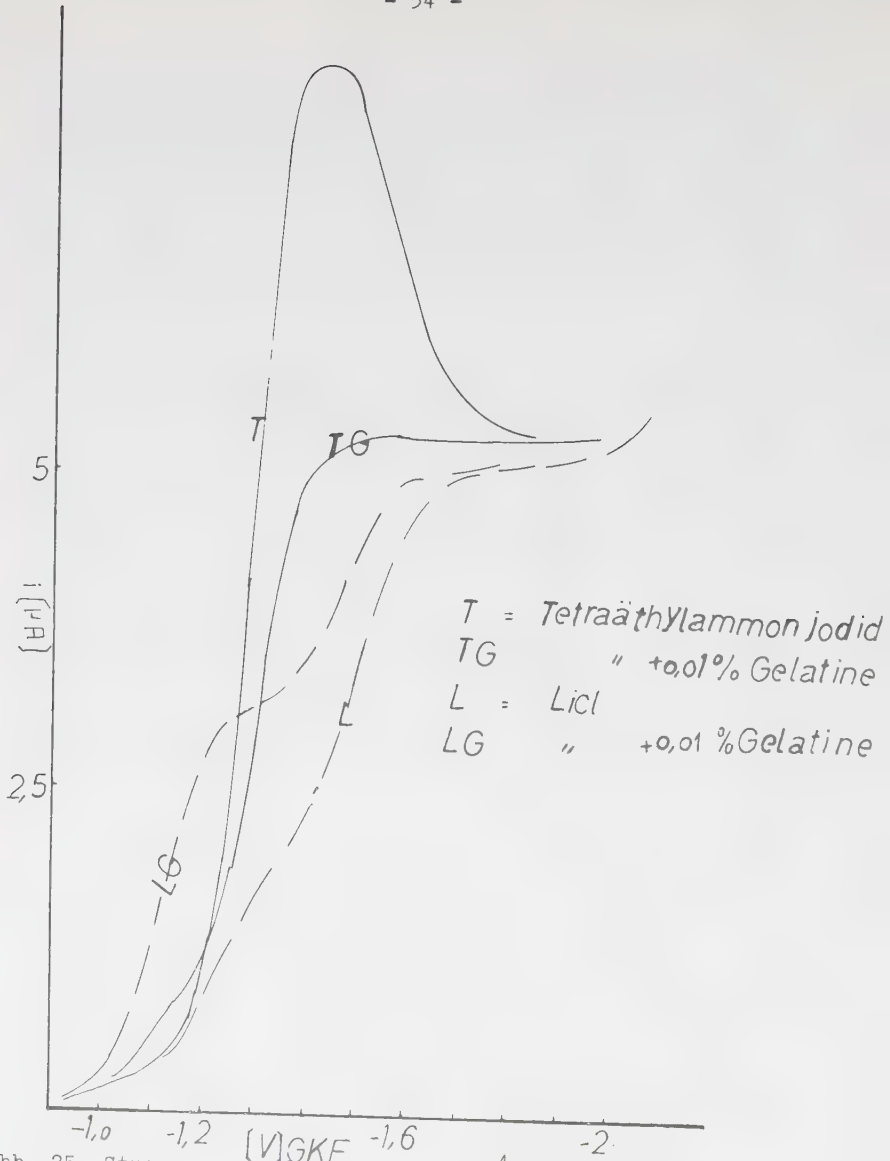


Abb. 25. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ p-Methoxy-diazoaminobenzol in 40% Methanol ohne und mit Gelatine (0,1 M Leitsalz).

als mit 0,1 M Lithiumchlorid. Bei dem Ester und bei p-Cyano-diazoaminobenzol beträgt die Positivierung in reinem Methanol dagegen nur 50 mV (Abb. 26).

Bei 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen beträgt das $\Delta E_{1/2}$ ebenfalls 50 mV, worauf im weiteren noch zurückgekommen wird.

Anders sind diese Verhältnisse im Methanol-Wassergemisch; während sich die $\Delta E_{1/2}$ -Werte für die zuerst erwähnten Verbindungen nicht ändern - also auch hier 180 mV betragen - sind für den Ester und die p-Cyanoverbindungen keine $\Delta E_{1/2}$ mehr festzustellen, dagegen beträgt hier das $\Delta E_{1/2}$ für 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen 210 mV (Abb. 27).

Durch Änderung der Leitsalzanionen und -kationen konnte bewiesen werden, daß die Verschiebung nicht durch Anionen, sondern durch die Kationen verursacht wird. In verschiedenen Lithiumsalzen (LiCl , LiClO_4 und Li_2SO_4) werden die Verbindungen bei gleichen Potentialen reduziert. Auch mit allen verwendeten Tetraalkylammoniumsalzen (herangezogen wurden sowohl die Methyl-, Äthyl- und Butylammoniumsalze mit den Anionen Chlorid, Bromid, Jodid und Perchlorat) werden gleiche Halbstufenpotentiale erhalten, und zwar um die oben verzeichneten Werte positiver als mit Lithiumsalzen.

Durch die spektralphotometrische Messung wurde die Möglichkeit einer Komplexbildung der Triazene mit Li^+ , die eine Verschiebung des $E_{1/2}$ zu negativeren Potentialen zur Folge haben würde, ausgeschlossen. Ein weiterer Beweis, daß die Halbstufenpotentiale nicht durch Li^+ , sondern durch NR_4^+ beeinflusst werden, liefert die Abb. 28. Wie aus dieser Abbildung hervorgeht, wird das Halbstufenpotential auch bei sehr kleinen Konzentrationen der NR_4^+ -Salze positiviert. Das Halbstufenpotential verschiebt sich mit dem Logarithmus der NR_4^+ -Konzentration zu positiveren Werten. Bei dem umgekehrten Versuch wurde die NR_4^+ -Konzentration konstant gehalten; eine Zu-

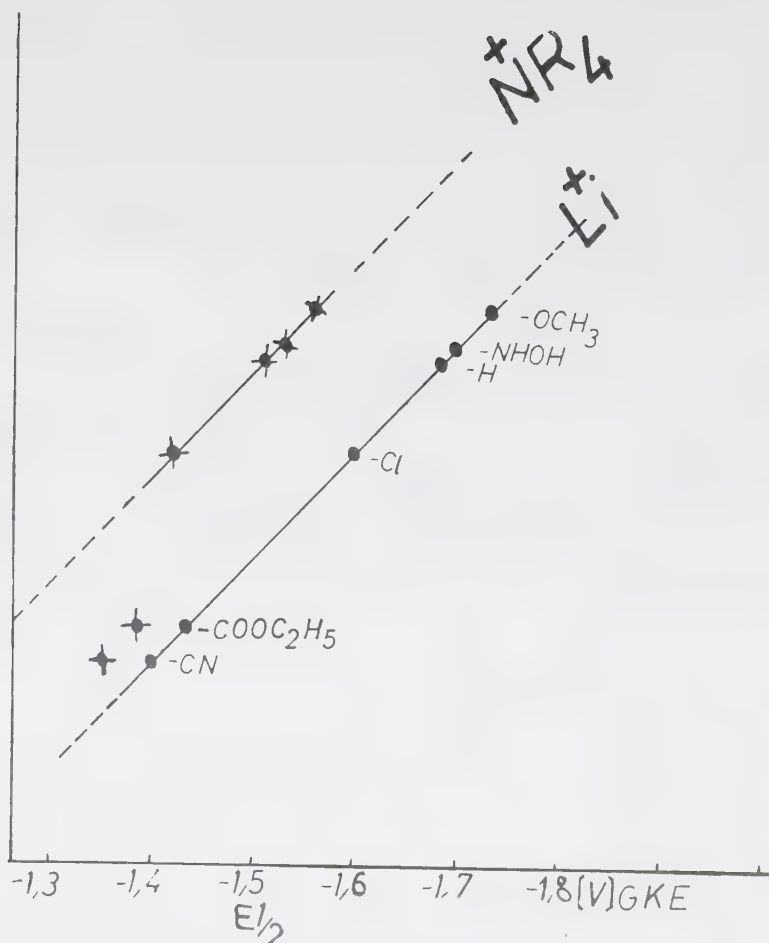


Abb. 26. Einfluß der Leitsalzkationen auf das Halbstufenpotential der Triazine in Methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ M Depolarisator, 0,1 M LiCl bzw. 0,1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$).

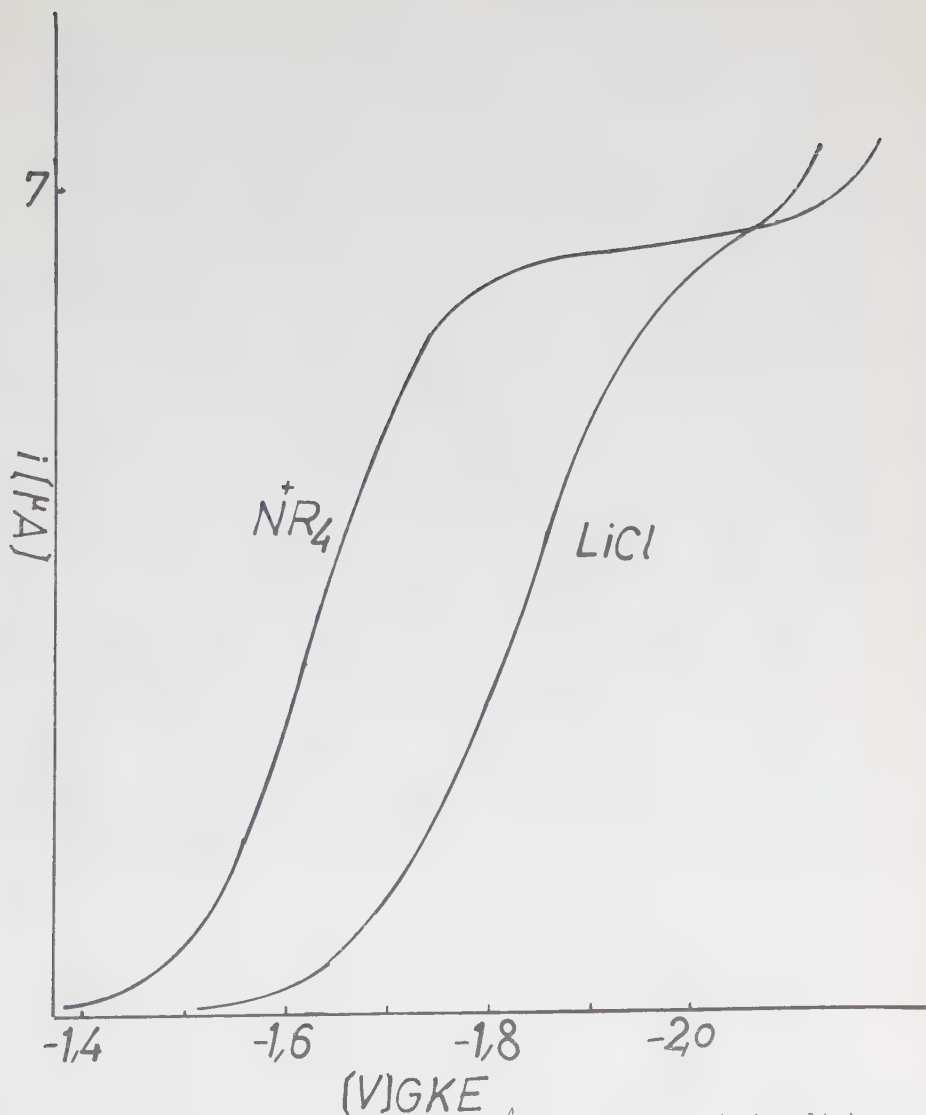
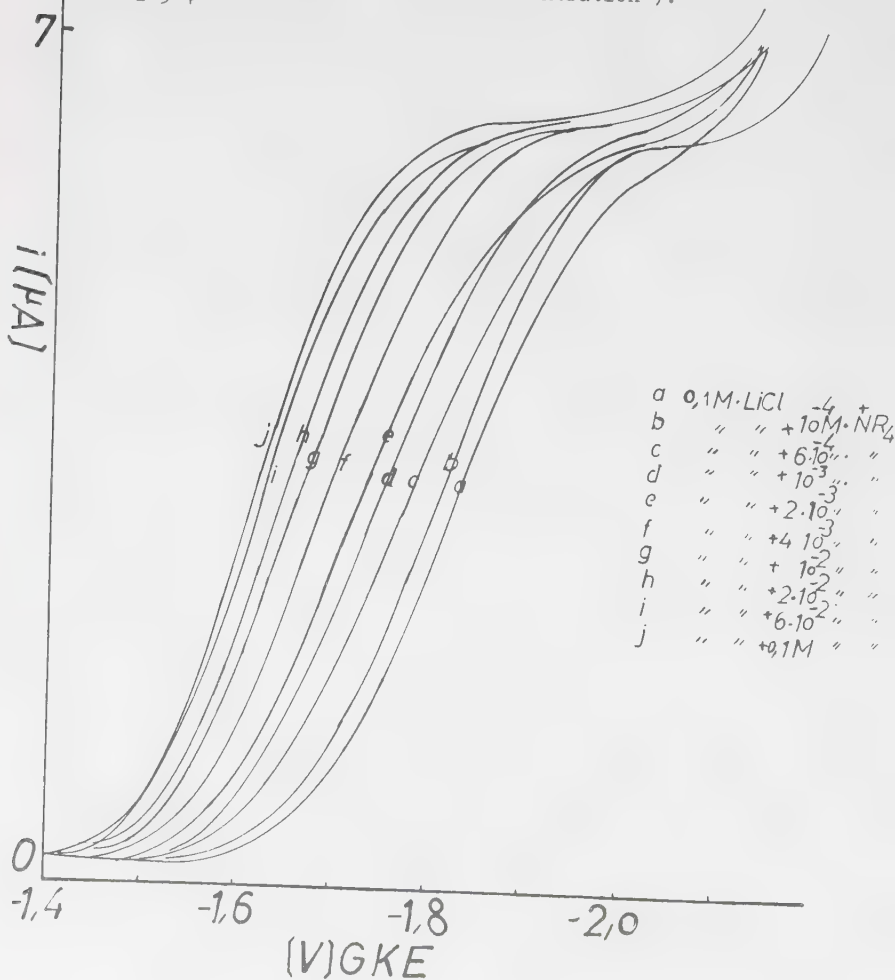


Abb. 27. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen in 25% Methanol ($0,1 M$ Lithiumchlorid bzw. $0,1 M$ Tetraalkylammoniumsalze).

Abb. 28. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen in 25% Methanol (0,1 M LiCl ohne und mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ der angeschriebenen Konzentration).



gabe von Li^+ in verschiedenen Konzentrationen ändert das Reduktionspotential nicht und $E_{1/2}$ ist so groß wie mit 0,1 M NR_4 (ohne Lithiumzugabe).

Aus der Lage der Halbstufenpotentiale läßt sich feststellen, daß die Positivierungen innerhalb des Adsorptionsbereichs des NR_4 -Ions liegen. Die Adsorbierbarkeit von NR_4 einerseits und die Adsorptionsgrenzen andererseits wurden durch wechselstrom-polarographische Kurven (Abb. 29) und aus den Änderungen der elektrokapillaren Kurve ermittelt. Eine spezifische Adsorption der Depolarisatoren selbst wurde nicht festgestellt. Außerhalb dieses Bereichs weisen die Reduktionspotentiale keine $\Delta E_{1/2}$ bei Anwendung der Li^+ und NR_4 -Salze auf. So sind z.B. die $\Delta E_{1/2}$ bei p-Methoxy-, p-Nitro-, p-Chlor- und unsubstituiertem Diazoaminobenzol in reinem Methanol und Methanol-Wassergemisch gleich groß; sie liegen in beiden Fällen im Adsorptionsbereich des NR_4 . Bei p-Äthoxycarbonyl- und p-Cyano-als Substituenten liegen die $E_{1/2}$ nur in reinem Methanol noch in diesem Bereich. Durch Wasser findet - unter anderem infolge der Änderung der H^+ -Aktivität - eine Verschiebung der Reduktionspotentiale dieser Verbindungen statt, die den Austritt aus dem Adsorptionsbereich bewirkt. Es ist hier also zu erwarten, daß die Halbstufenpotentiale mit Li^+ und NR_4 keine Unterschiede aufweisen. Tatsächlich ist das auch der Fall und die Halbstufenpotentiale liegen unabhängig von dem Leitsalz hier für p-CN bei -1,2 und für den Ester bei -1,24 V.

Bei 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazen, dessen Reduktionspotential sehr negativ liegt - im Bereich der Abscheidung der Alkalisalzkationen - beträgt das $\Delta E_{1/2}$ in Methanol 50 mV ($E_{1/2}$ mit Lithiumleitsalzen liegt bei -1,94 und mit NR_4 -Leitsalzen bei -1,89 V). In Methanol-Wassergemisch, in welchem die Halbstufenpotentiale positiver liegen, zeigte sich wieder eine Differenz von 210 mV.

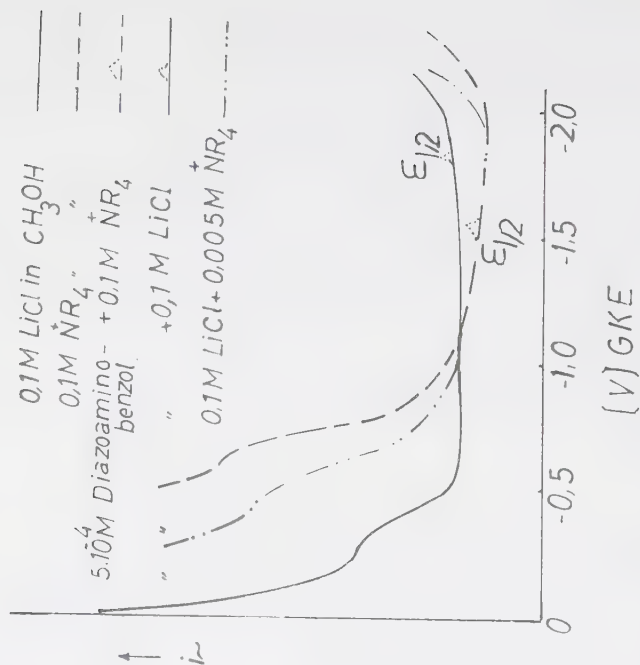


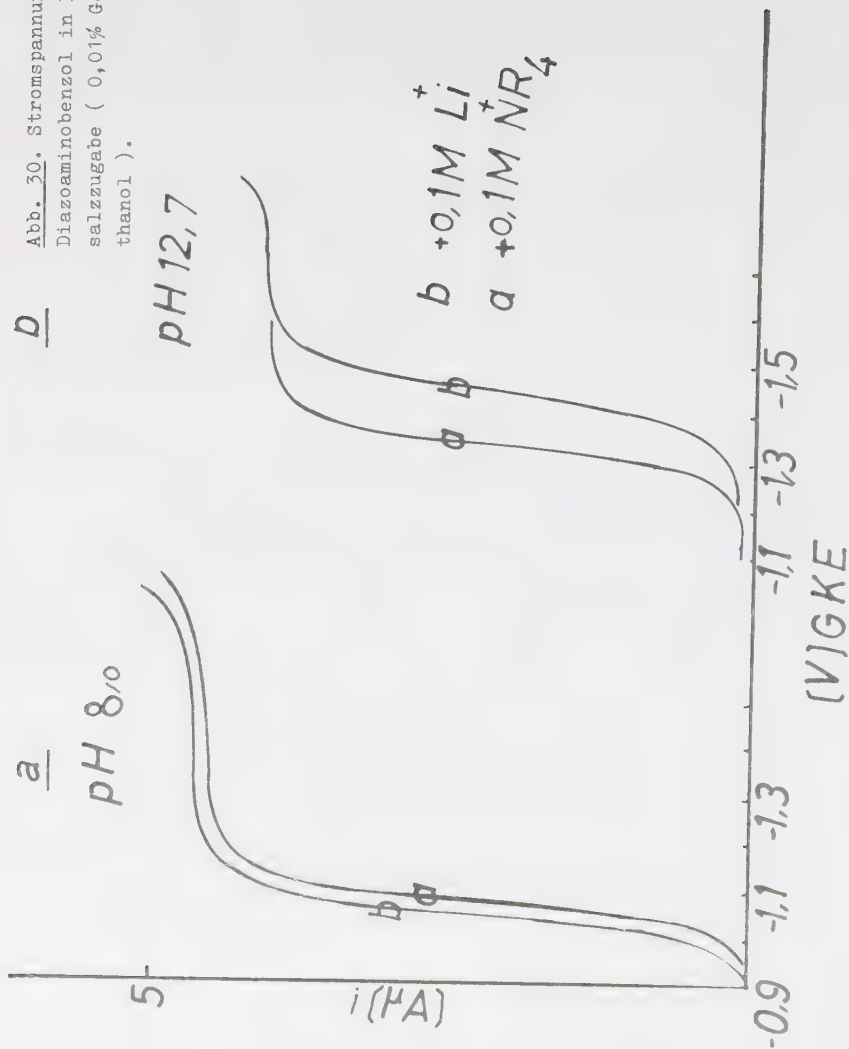
Abb. 29. Wechselstrompolarogramme.

Es wurden die beiden Leitsalze getrennt zu depolarisatorhaltigen Pufferlösungen hinzugegeben. In pH-Intervallen, in denen die Reduktionspotentiale außerhalb des NR_4 -Adsorptionsbereiches liegen, erfolgt bei Zugabe von Li^+ oder NR_4 keine Verschiebung (Abb. 30a). Dagegen erfolgt in pH-Intervallen, in welchen die Reduktionspotentiale innerhalb der NR_4 -Adsorption liegen, durch NR_4 -Zugabe wieder eine beachtliche Positivierung (Abb. 30 b, 31). Der aus diesen Abbildungen hervorgehende Effekt gilt auch für die anderen Triazene.

Ein weiterer Effekt, der besonders ausgeprägt bei 3,3-Dimethyl-1-phenyltriazin auftritt, ist die Abhängigkeit des Reduktionspotentials von den Ionenradien der verwendeten Leitsalzkationen. Die Positivierung des Halbstufenpotentials wird in der Reihenfolge $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ größer (Abb. 32), wobei im letzten Fall das Halbstufenpotential wie bei NR_4 erreicht ist.

Bei der Zusammenfassung der obigen Ergebnisse kommen wir zu dem Schluß, daß die bei der Polarographie verwendeten Leitelektrolyten zur Änderung der polarographischen Stromspannungskurven führen können. Aus den Untersuchungen an Triazenen ist ersichtlich, daß die Elektrodenreaktionen an der mit einem adsorbierten Kationenfilm bedeckten Elektrodenoberfläche mit größerer Geschwindigkeit ablaufen als an der freien Oberfläche. Es handelt sich bei den verwendeten Leitsalzen wie Tetraalkylammoniumverbindungen um Stoffe, die offenbar den Elektronen-Durchtrittsvorgang begünstigen. Dieser beschleunigende Effekt kann durch eine Änderung des ψ -Potentials (Durchschnittswert des Potentials in der Entfernung eines Ionenradius von der Metalloberfläche gegenüber dem Potential im Innern der Lösung) in der elektrolytischen Doppelschicht verursacht werden.

D Abb. 30. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Diazoaminobenzol in Puffer mit Leitsalzzugabe (0,01% Gelatine, 40% Methanol).



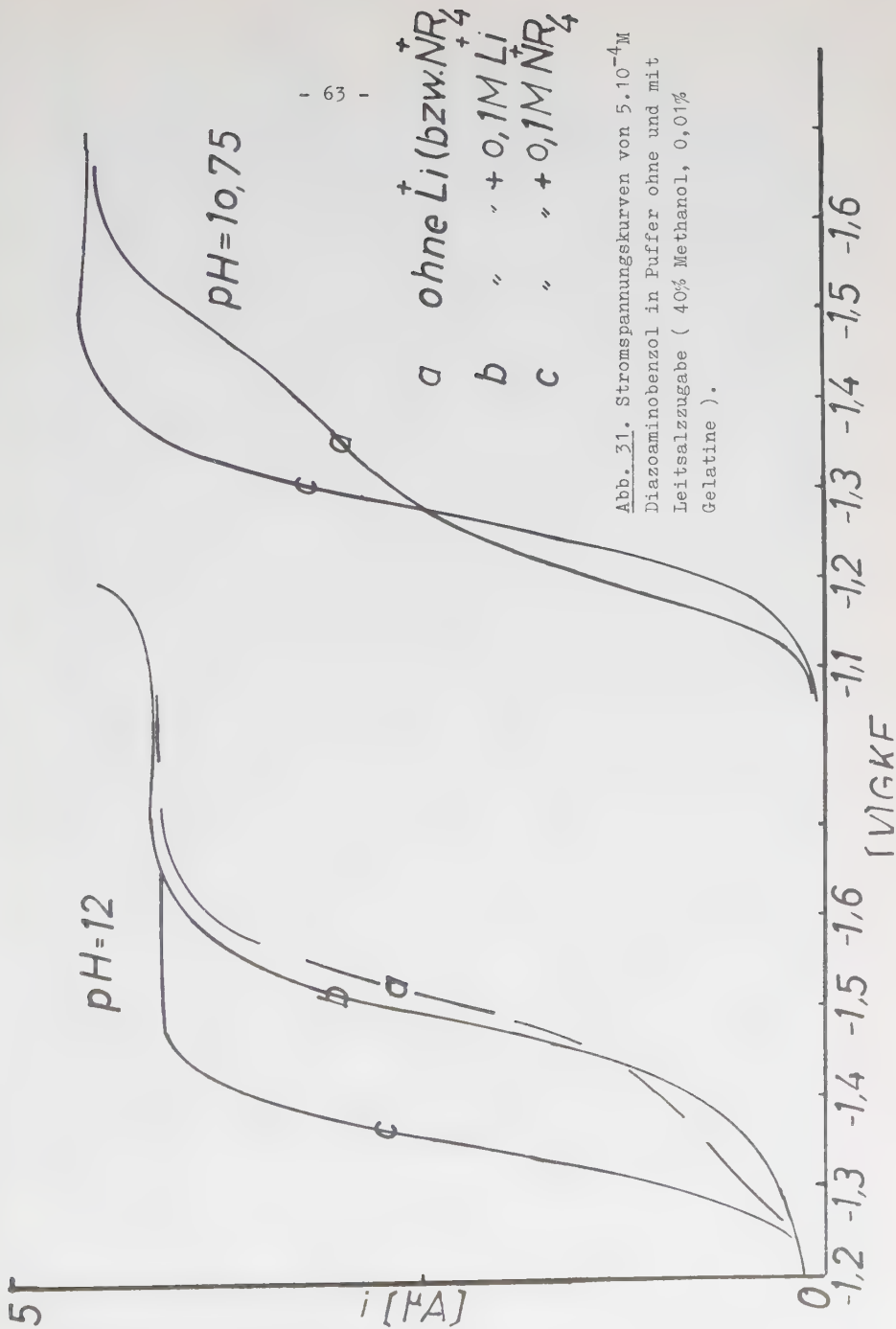


Abb. 31. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4}M$ Diazoaminobenzol in Puffer ohne und mit Leitsalzzugabe (40% Methanol, 0,01% Gelatine).

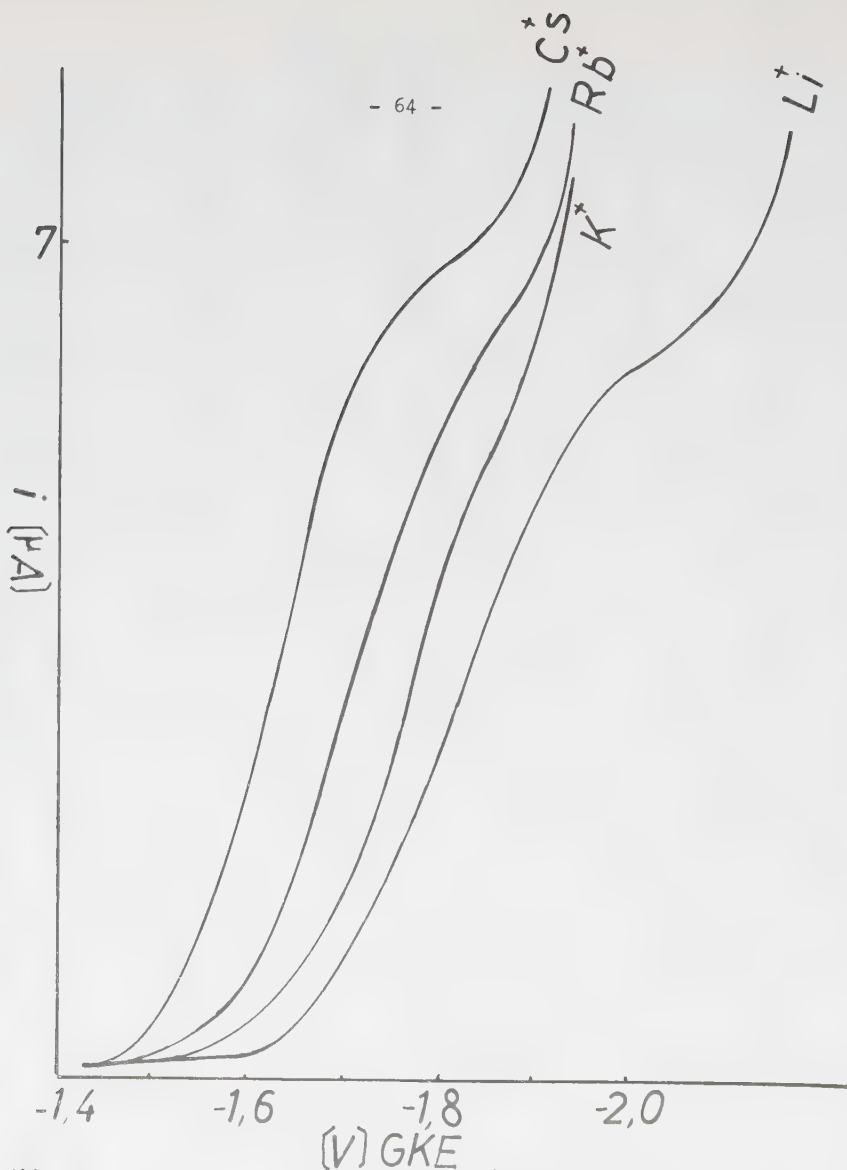


Abb. 32. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ 3,3-Dimethyl-1-phenyl-triazen in 25% Methanol (0,1 M der angeschriebenen Leitsalzchloride).

Es ist ferner anzunehmen, daß die bei der Reduktion der Triazene im primären Schritt entstehenden Radikalanionen in der Doppelschicht mit den adsorbierbaren Kationen der Leitelektrolyte Ionenpaare bilden, die leichter weiter-reduzierbar sind, wie dies z.B. bei einer Reihe von anorganischen Anionen, so Nitrat ⁶⁸⁾, Borat ⁶⁹⁾ und Trithionat ⁷⁰⁾ der Fall ist. Es zeigt sich, daß die Natur der Reduktionsprozesse bei dem Kationeneffekt eine Rolle spielt, da dieser Effekt bei einer Reihe von anderen Verbindungen (wie z.B. Cumarin, Chalcon und β -Jonon), die hier zum Vergleich untersucht wurden, nicht bzw. nur geringfügig auftritt, obwohl die Reduktionspotentiale dieser Verbindungen auch im Adsorptionsbereich der Tetraalkylammoniumsalze liegen.

Der Einfluß der Adsorption auf Elektrodenvorgänge wird in letzter Zeit intensiv untersucht. Es ist bis jetzt jedoch nicht geklärt, welchen Einfluß die Strukturen des adsorbierten Filmes und des Depolarisators auf die Durchtrittsreaktion haben. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse kann gesagt werden, daß die Durchtrittsreaktion von zwei Effekten beeinflusst wird ⁷¹⁾: In Gegenwart eines ungeladenen grenzflächenaktiven Stoffes, wie z.B. Gelatine, Tylose usw. handelt es sich überwiegend um einen sterischen Effekt, bei geladenen adsorbierbaren Stoffen tritt zusätzlich ein elektrischer Effekt hinzu (Änderung des ψ -Potentials).

Bei der überwiegenden Mehrzahl der in der Literatur angegebenen Beispiele handelt es sich um anorganische Depolarisatoren. Weniger Aufmerksamkeit hat man bisher dem Einfluß adsorbierbarer Leitsalze auf organische Reduktionsprozesse geschenkt. In den wenigen Arbeiten, die hierzu vorliegen, wird vor allem auf die Wirkung der Tetraalkylammoniumsalze hingewiesen ⁷²⁾, ohne daß andere Leitelektrolyte zum Vergleich herangezogen werden. Es wird in einigen Arbeiten berichtet, daß die Tetraalkylammoniumkationen die Durchtrittsreaktionen

bei Potentialen, bei welchen sie adsorbiert werden, beschleunigen ⁷³⁾; auch wird auf die spezifische Adsorption der Cs^+ -Salze an der Hg-Oberfläche und daraus resultierende Änderungen des ψ -Potentials von Frumkin und Mitarbeitern ⁷⁴⁾ hingewiesen.

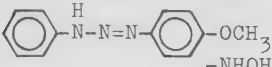
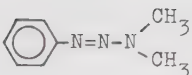
Ein zum Teil ähnliches Verhalten wie die Triazene zeigt Benzophenon. Das Halbstufenpotential dieser Verbindung ist auch von der Natur des Leitsalzes und von seiner Konzentration abhängig ⁷⁵⁾. Der Autor nimmt eine Reaktion des Leitsalzkatons mit dem im primären Schritt entstandenen Radikalanion an.

c₂) Einfluß von Protonendonatoren und p-ständigen Substituenten auf die Reduktion der Triazene in Methanol

Außer dem vorher besprochenen Leitsalzeinfluß wurden die Einflüsse der Protonendonatoren auf die Reduktion der Triazene untersucht. Als Protonendonator wurde Benzoesäure (BS) und als Leitsalz 0,1M Lithiumchlorid verwendet. Bei Zusatz organischer Säuren wird die polarographische Stufe der Triazene, wie bei Azobenzol und seinen Derivaten ⁵⁹⁾, vorverlagert. Die Vorverlagerung der Halbstufenpotentiale ist auf die Einbeziehung des Wasserstoffs der organischen Säure in den potentialbestimmenden Schritt zurückzuführen.

Die Protonenaufnahme erfolgt also vor bzw. mit der Elektronenübertragung. Die Potentialverschiebung hängt außerdem von der Substitution am Benzolring des Depolarisators ab. Sie nimmt bei gleicher Säurekonzentration ($2 \cdot 10^{-3}$ M Benzoesäure) bei Übergang von Donator- zu Akzeptorsubstituenten ab. So beträgt sie bei p-Methoxy- 640 und bei p-Cyanodiazaminobenzol 430 mV (Tab . 7).

Tabelle 7 Halbstufenpotentiale von Triazenen ($5 \cdot 10^{-4} M$) in Methanol

Verbindung	$E_{1/2}$ ohne BS V (GKE)	$E_{1/2}$ mit $2 \cdot 10^{-3} M$ BS.V (GKE)	$\Delta E_{1/2}$ V (GKE)
	-1,74	-1,10	0,64
-NHOH	-1,71	-1,15	0,56
-H	-1,69	-1,08	0,61
-Cl	-1,60	-1,08	0,52
-COOC ₂ H ₅	-1,43	-0,99	0,44
-CN	-1,4	-0,97	0,43
	-1,94	-1,10	0,84

Die angegebenen $E_{1/2}$ und $\Delta E_{1/2}$ können als Maß für die Donator- bzw. Akzeptor-Eigenschaft der Substituenten angesehen werden. Die Höhe der vorverlagerten Stufe ist proportional der Säuremenge.

Bei Diazoaminobenzol (Abb. 33) und p-Chlordiazoaminobenzol (Abb. 34) erhält man bei äquimolarem Säurezusatz zwei Stufen. Die Höhe der ersten vorverlagerten Stufe beträgt 1/4 der Gesamtstufenhöhe. Bei Zugabe von 4 Molekülen Säure je Triazenmolekül wird die Gesamtstufe vollständig vorverlagert. Das ist ein weiterer Beweis dafür, daß zur Reduktion der Verbindungen 4 Protonen verbraucht werden. Ein weiterer Säurezusatz hat nur geringen Einfluß auf das Halbstufenpotential; die Stufenhöhe bleibt aber konstant, und es entsteht bei -1,7 V eine neue Stufe, die auf der Wasserstoffabscheidung der Säure beruht.

Bei p-Nitrodiazoaminobenzol wird durch Säurezugabe erst die

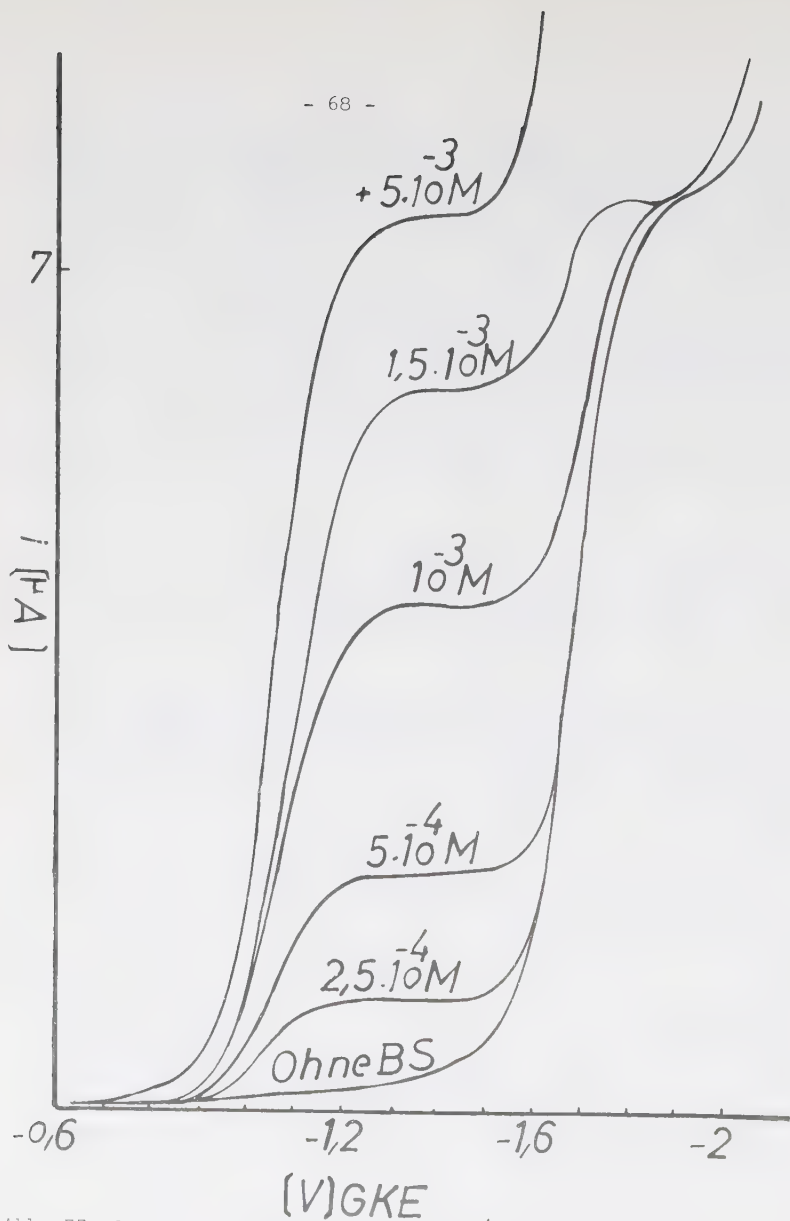


Abb. 33. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ Diazoaminobenzol in Methanol ohne und mit Benzoesäure der angeschriebenen Konzentration ($0,1 M LiCl$).

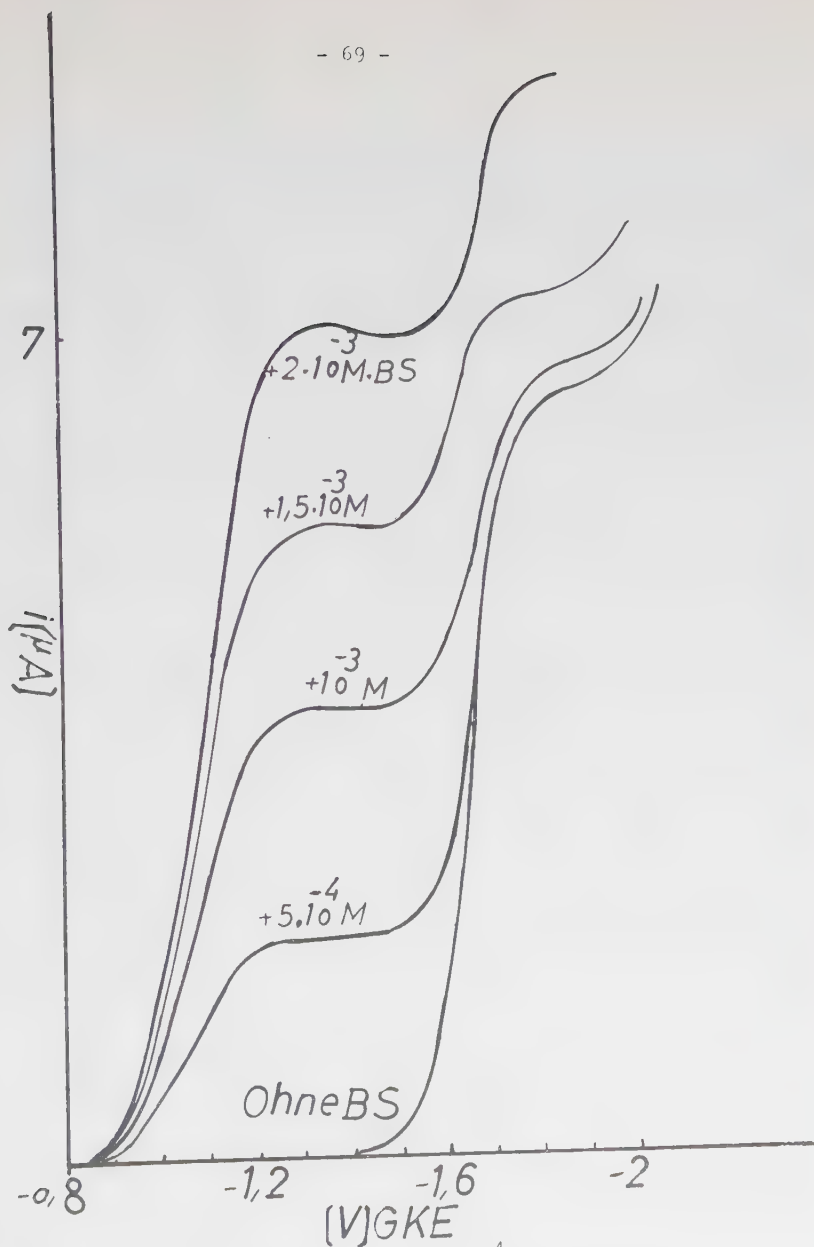


Abb. 34. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4}$ M p-Chlor-diazoaminobenzol in Methanol ohne und mit Benzoessäure der angegebenen Konzentration ($0,1$ M LiCl).

Nitrostufe vorverlagert. Bei 4fachem Molgehalt der Säure ist die Vorverlagerung dieser Stufe (Reduktion von $-\text{NO}_2$ zu $-\text{NHOH}$) vollständig. Erst bei höheren Konzentrationen der Säure findet auch die Vorverlagerung der zweiten Stufe (Reduktion der $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe) statt. Bei 8facher Säuremolarität sind die beiden Stufen vollständig vorverlagert (Abb. 35). Eine weitere Säurezugabe führt nicht zur Weiterreduktion der NHOH - zur NH_2 -Gruppe.

Bei p-Methoxydiazaminobenzol findet durch Benzoesäure außer der Vorverlagerung auch eine Zersetzung der Verbindung statt. Mit 4facher Säuremenge ist die Stufenvorverlagerung vollständig (Abb. 36). Es liegt hier aber eine zeitliche Abnahme der Stufenhöhe vor, wobei die Säurestufe, die auch bei gleichem Potential liegt, anwächst, was auf freiwerdende Protonen durch Zersetzung der protonisierten Verbindung hindeutet.

p-Cyanodiazaminobenzol und der Äthylester haben in Methanol kleinere Grenzströme als die anderen Triazene. Die Stufenhöhe beträgt hier $5/7$ der für eine 4-elektronige Reduktion zu erwartenden Höhe. Die Stufen sind außerdem nicht rein diffusionsbedingt, sondern z.T. auch kinetisch, was aus der Abhängigkeit des Grenzstromes von der Hg-Niveauhöhe festgestellt wurde. Es scheint, daß hier wegen des geringen Protonenangebots aus Methanol eine Teilreduktion vorliegt, wobei die Restreduktion erst nach der Leitsalzabscheidung erfolgen würde. Bei Anwendung von NR_4 -Leitsalzen beobachtet man eine weitere Stufe bei negativeren Potentialen (Abb. 37), was die obige Annahme bestätigt.

Zugabe von Benzoesäure hat hier außer einer normalen Vorverlagerung der Stufe auch eine Erhöhung zur Folge. Die Stufe erreicht die Höhe einer 4-elektronigen Reduktion, sobald die Säurekonzentration die 4fache der Depolarisatorkonzentration erreicht (Abb. 38, 39).

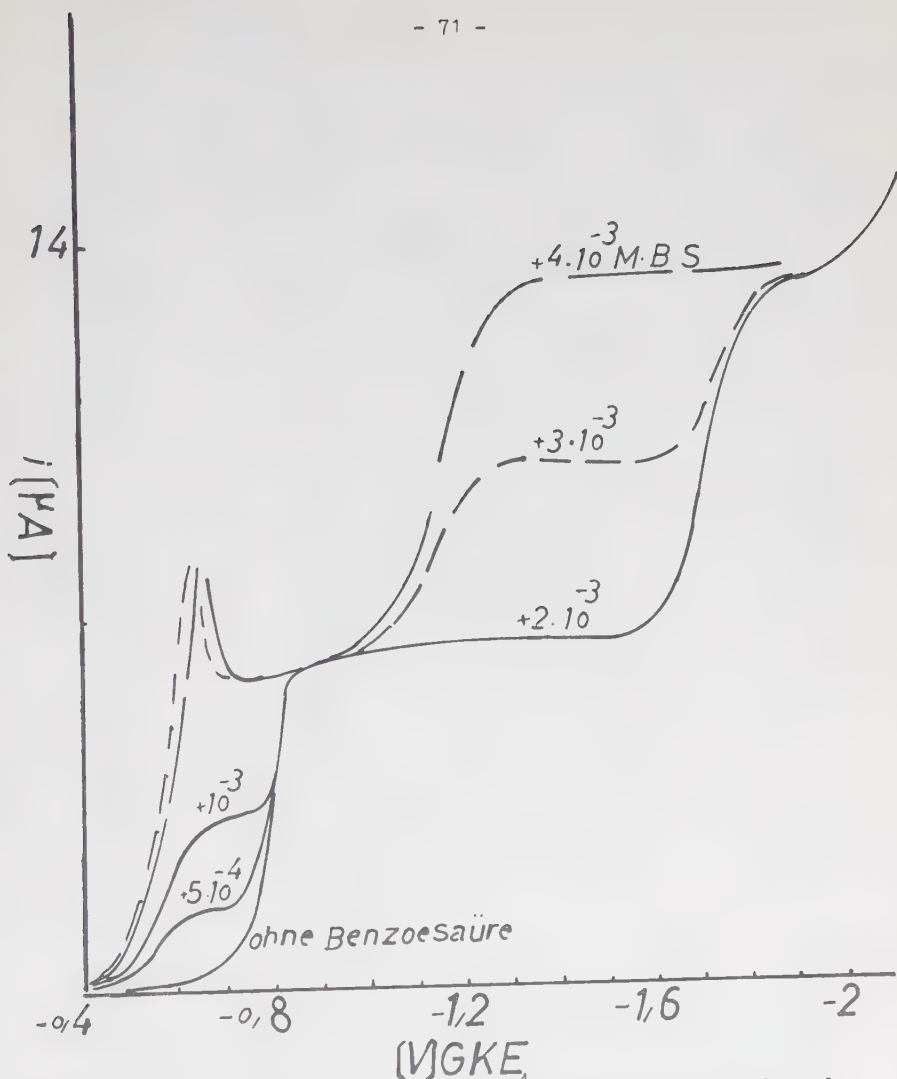


Abb. 35. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ p-Nitrodiazoaminobenzol in Methanol ohne und mit Benzoessäure der angeschriebenen Konzentration ($0,1 \text{ M LiCl}$).

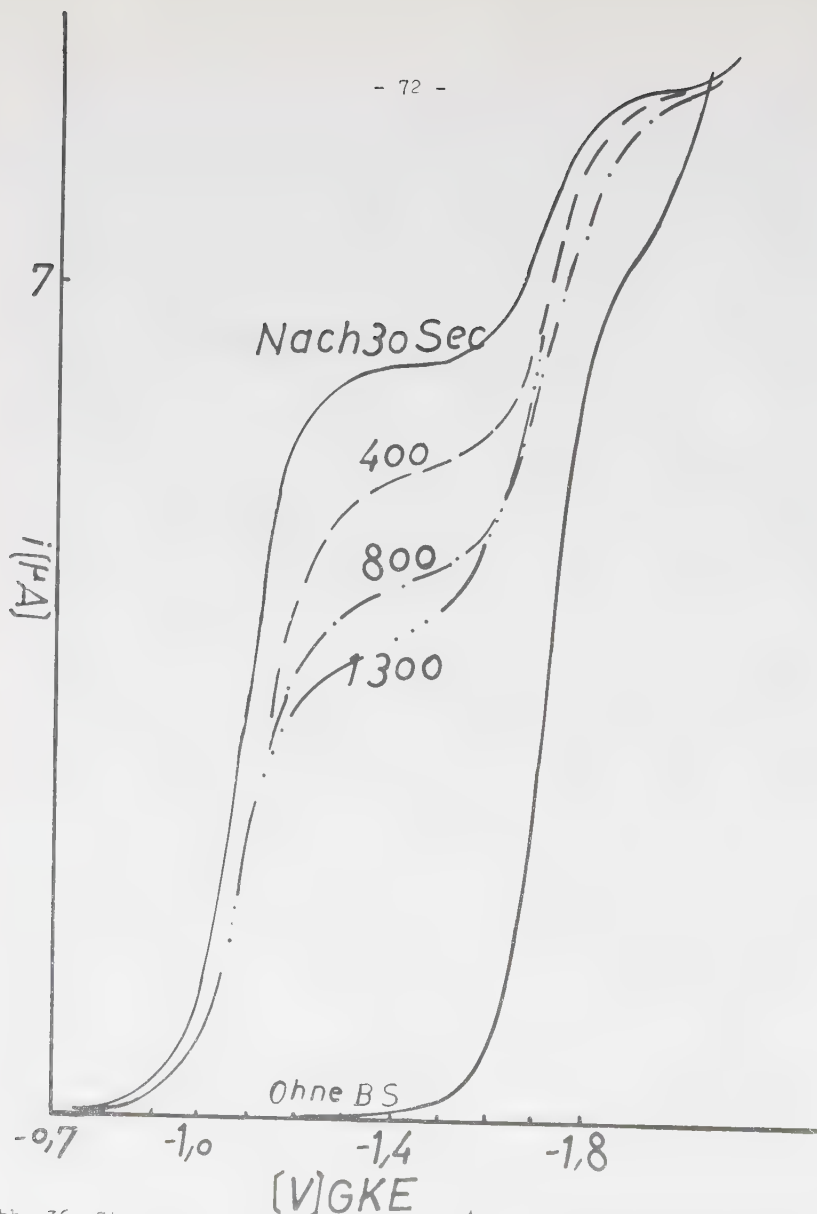


Abb. 36. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ p-Methoxy-diazoaminobenzol in Methanol ohne und mit $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Benzoesäure ($0,1 \text{ M LiCl}$), zeitliche Zersetzung durch Benzoesäure.

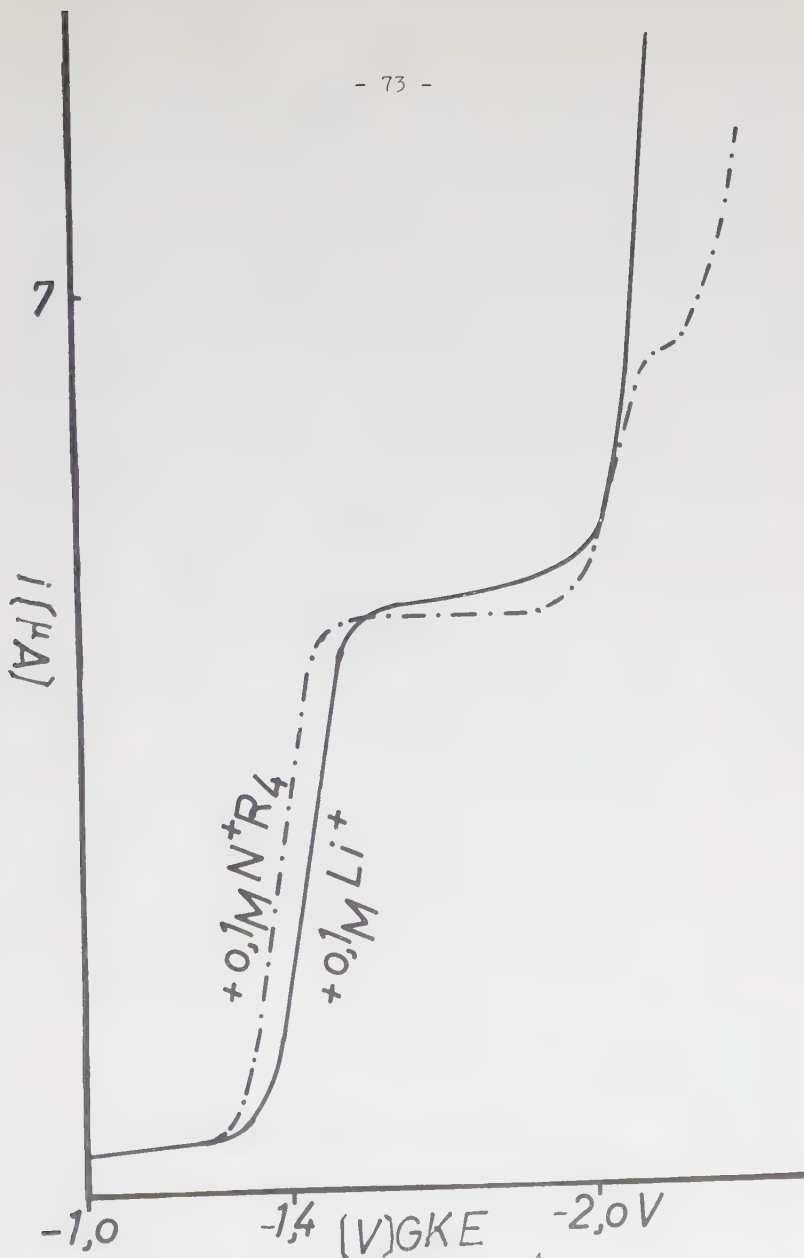


Abb. 37. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ p-Äthoxycarbonyldiazoaminobenzol in Methanol.

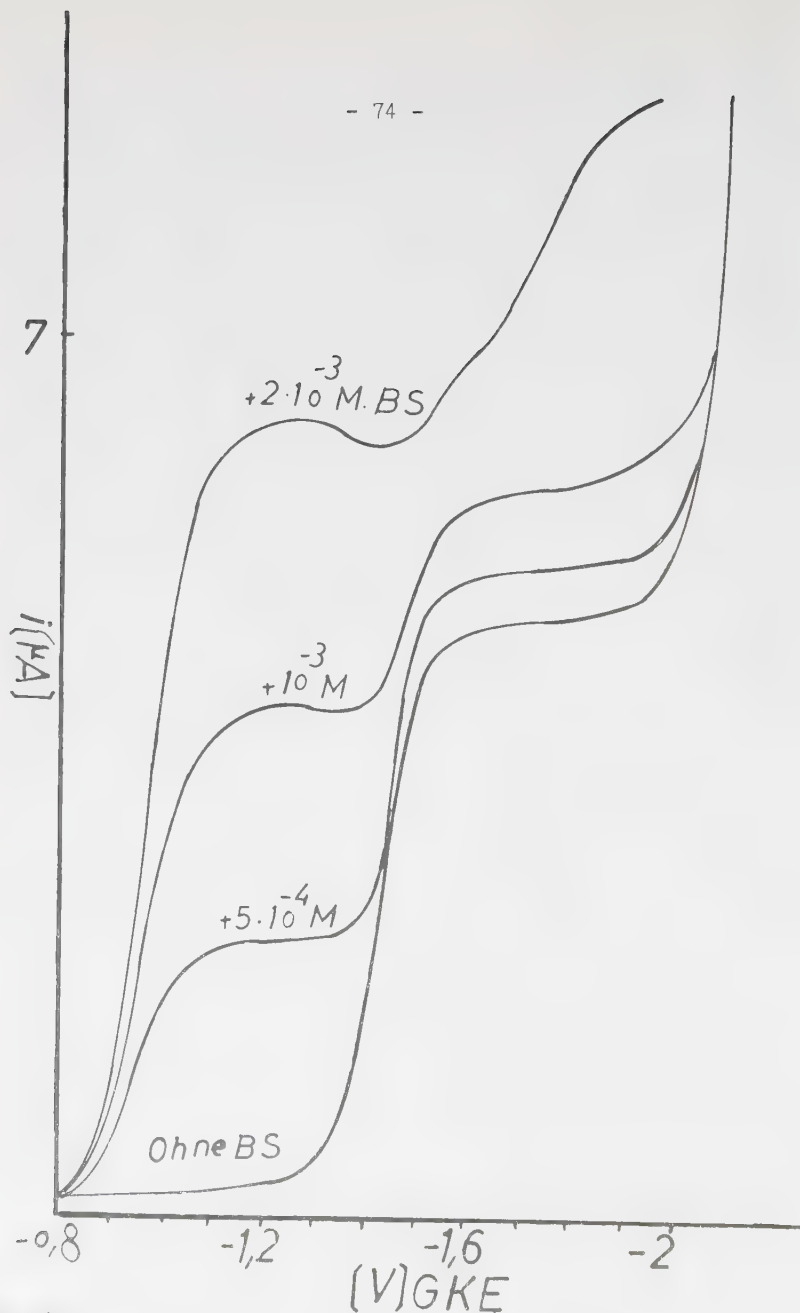


Abb. 2. Stromspannungskurven von 5.10⁻⁴ M p-Athoxycarbonyldiazoaminobenzol in Methanol ohne und mit Benzoesäure

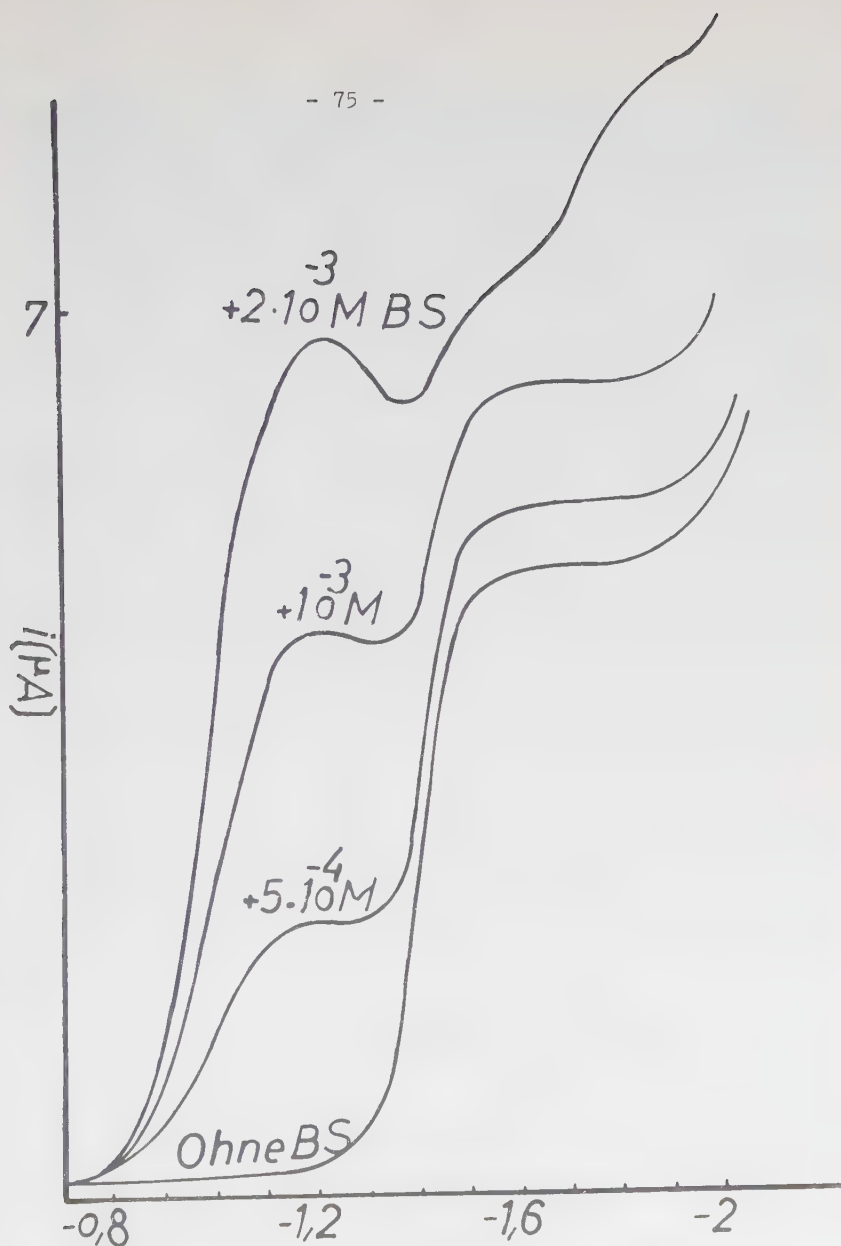


Abb. 39. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ p-Cyano-diazoaminobenzol in Methanol ohne und mit Benzoessäure der angegebenen Konzentration ($0,1 M LiCl$).

3,3-Dimethyl-1-phenyltriazin wird in Methanol bei sehr negativem Potential an der Hg-Tropfelektrode reduziert. Das Halbstufenpotential liegt bei Anwendung von LiCl als Leitsalz bei -1,94 V. Dieses im Verhältnis zu anderen Triazinen sehr negative Reduktionspotential beruht, wie früher erwähnt, auf dem Fehlen des erweiterten π -Elektronensystems des zweiten Benzolringes und der starken Erhöhung der Elektronendichte an der N=N Gruppe durch die benachbarte $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe (der +M-Effekt überwiegt den -I-Effekt). Die Ausbildung der durch den Protonendonator vorverlagerten Stufe erfolgt nur zögernd, d.h. erst bei sehr viel höheren Konzentrationen des Protonendonators. Bei der äquimolaren Säuremenge wird etwa 1/10 der Stufe vorverlagert. Die Positivierung ist aber sehr groß und beträgt 840 mV. Bei Zugabe von 10^{-2}M Benzoesäure zu $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Depolarisator ist die Vorverlagerung vollständig (Abb. 40). Die beachtliche Positivierung ist offenbar ein Zeichen dafür, daß die Protonisierung am den Methylrest tragenden Stickstoff erfolgt, wobei durch den Übergang der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe in die $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}$ -Gruppe (-I-Effekt) durch den Elektronensog die Elektronendichte stark an der N=N Gruppe vermindert und so die Reduktion der Doppelbindung erleichtert wird.

Die Anwendung von NR_4 als Leitsalz in Methanol in Gegenwart von Benzoesäure ergibt gegenüber Li^+ nur eine geringfügig vorverlagerte Stufe, was als Inhibitionseffekt, d.h. eine Erschwerung der Protonisierung im Zuge der Reduktion der Triazine gedeutet werden kann (Abb. 41).

c₃) Potentiostatische Elektrolysen

α) Coulometrische Bestimmungen

Die Elektrolysen bei konstantem Kathodenpotential wurden in Methanol mit 0,1 M LiClO_4 durchgeführt.

Der Anoden- und Kathodenraum der früher beschriebenen Zelle wurde mit der entsprechenden Lösung ($4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Depolarisator

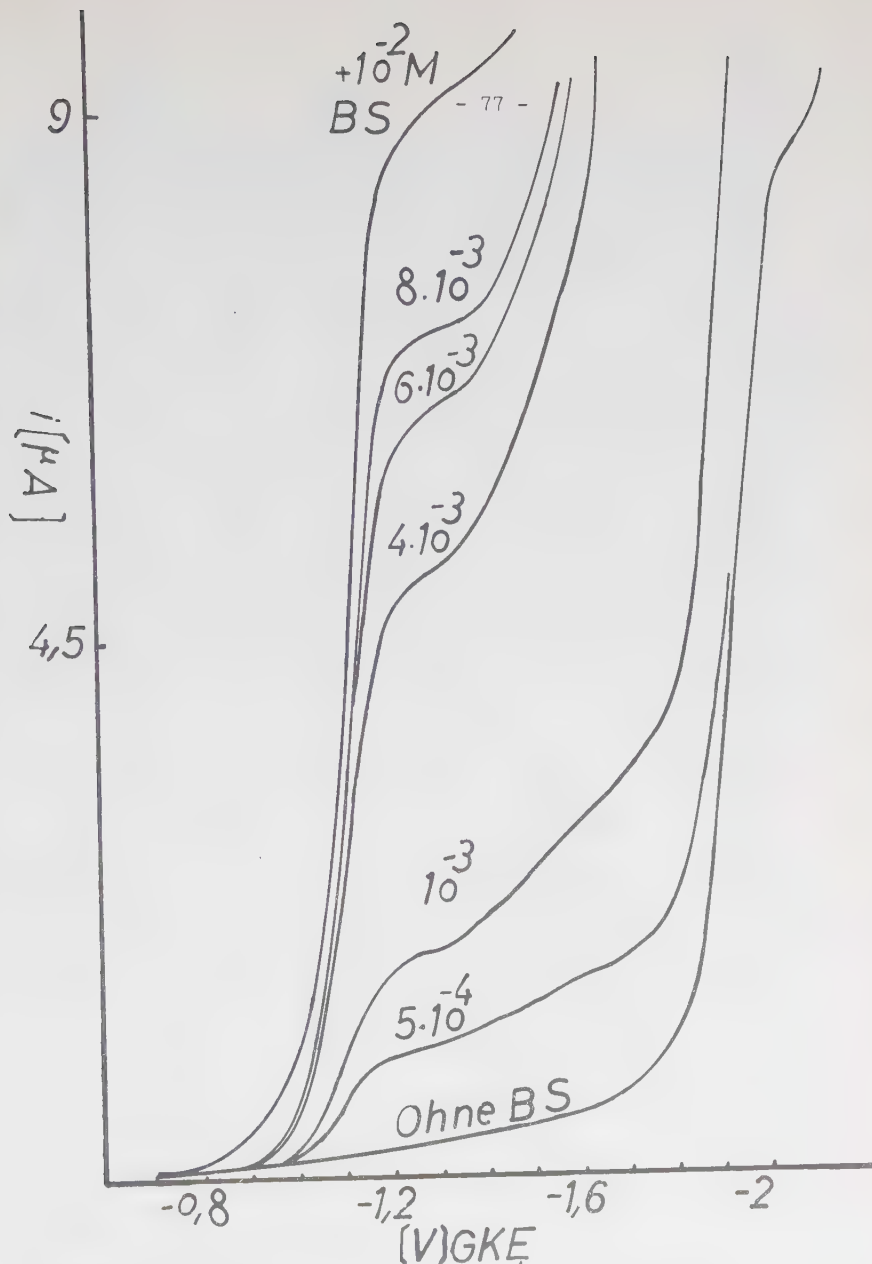


Abb. 40. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ 3,3-Dimethyl-1-phenyl-
 triazen in Methanol ohne und mit Benzoesäure der an-
 geschriebenen Konzentration ($0,1 M LiCl$).

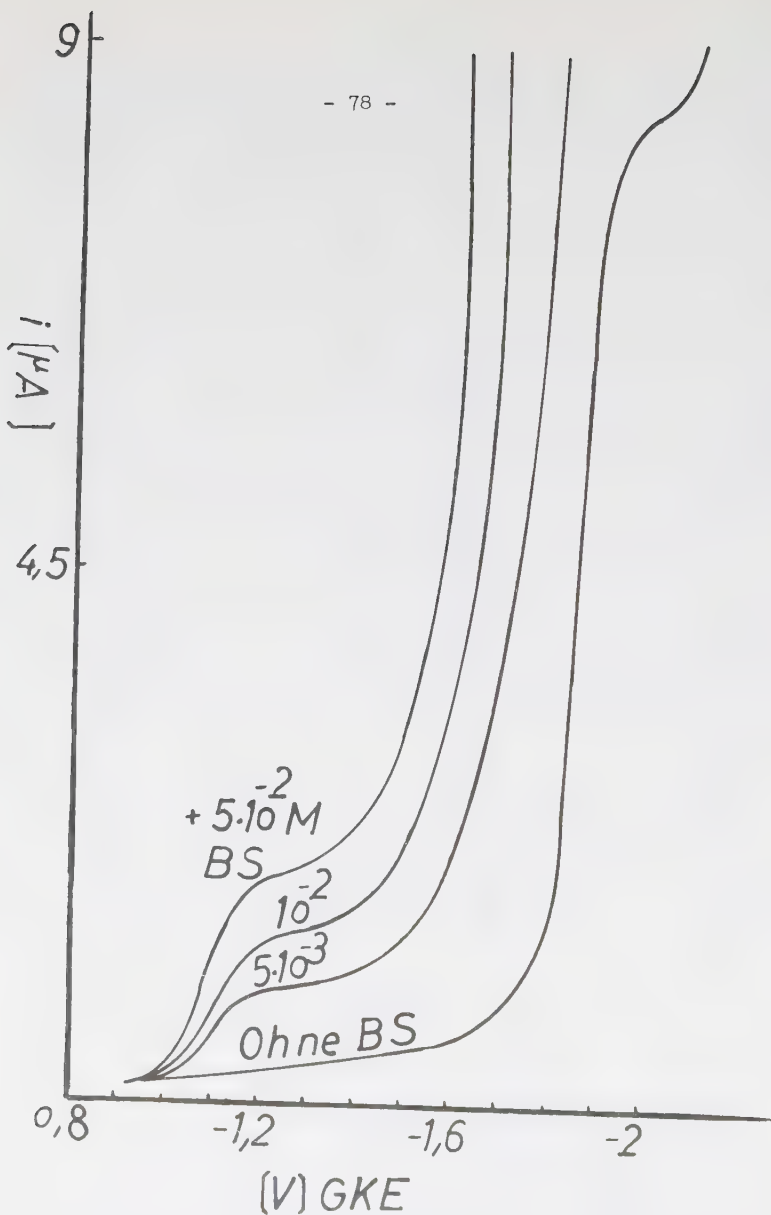


Abb. 41. Stromspannungskurven von $5 \cdot 10^{-4} M$ 3,3-Dimethyl-1-phenyl-triazinen in Methanol ohne und mit Benzoesäure der angegebenen Konzentration ($0,1 M (C_2H_5)_4NJ$).

in der methanolischen Perchloratlösung) versehen, der Stickstoffhahn geöffnet und der Rührer angestellt. Nach vollkommener Vertreibung des Sauerstoffes (nach etwa 30 Minuten) wurden Rührer und Stickstoffstrom abgestellt und ein Polarogramm aufgenommen. Das angewendete Kathodenpotential wurde nach dem Verlauf der polarographischen Stufe ausgewählt; es lag für Diazoaminobenzol bei $-1,8$ V.

Während der Elektrolyse wurde die Oberfläche der Hg-Kathode zwecks ständiger Erneuerung gleichmäßig gerührt und dabei Stickstoff eingeleitet. Nach Erreichen eines konstanten Reststromes wurden Elektrolyse, Rührung und Stickstoffstrom abgestellt und wieder ein Polarogramm aufgenommen. Die Reduktionsstufe des Diazoaminobenzols war vollkommen verschwunden, dagegen war eine anodische Stufe bei $+0,1$ V zu beobachten. Hier konnte die Elektrolyse als beendet betrachtet werden. Die Anzahl der je Molekül aufgenommenen Elektronen wurde aus dem Integral der Stromzeitkurve zu $z=3,7$ (Abb. 42) ermittelt.

B) Nachweis der Reduktionsprodukte durch Polarographie und Spektroskopie

Wie erwähnt, wurde bei dem Elektrolysat des Diazoaminobenzols eine anodische Stufe bei $+0,1$ V beobachtet. Diese Stufe weist auf das Vorhandensein einer an der Hg-Tropfelektrode oxydierbaren Verbindung hin. Die ermittelte Anzahl der umgesetzten Elektronen bei Diazoaminobenzol läßt auf eine Reduktion dieser Verbindung zu Phenylhydrazin und Anilin schließen.

Anilin ist polarographisch inaktiv, dagegen wird Phenylhydrazin an der Tropfelektrode oxydiert. Aus diesem Grunde habe ich eine Lösung von frischdestilliertem Phenylhydrazin unter gleichen Bedingungen polarographiert. Das Halbstufenpotential der Phenylhydrazinstufe liegt wie das Halbstufenpotential des auselektrolysierten Diazoaminobenzols bei $+0,1$ V.

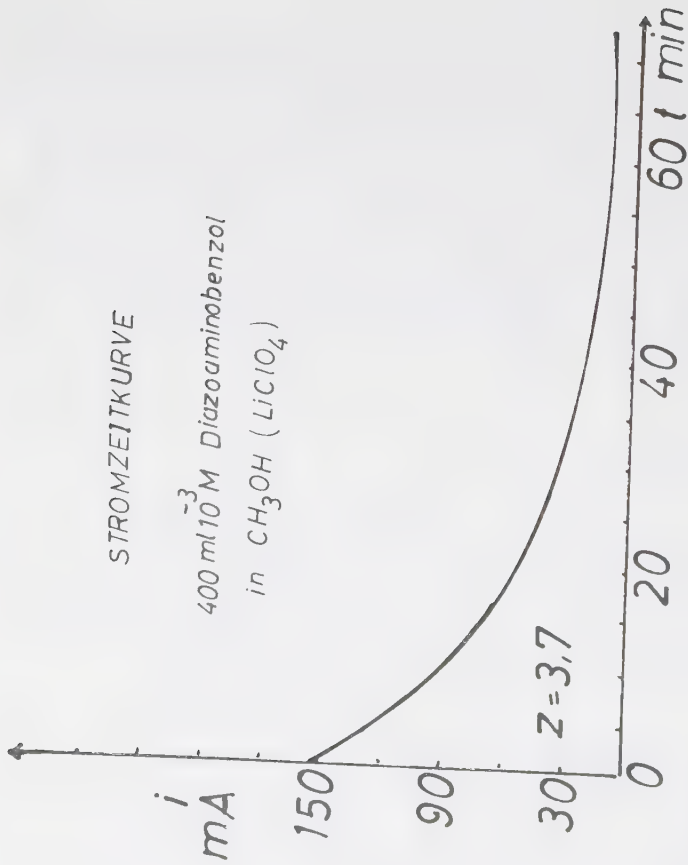


Abb. 42.

Zur Spektroskopie wurde ein kleiner Anteil des Elektrolyats verdünnt ($5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) und die Spektren aufgenommen. Die Hauptabsorptionsbande des Diazoaminobenzols bei 350 nm war vollkommen verschwunden. Das UV-Spektrum war identisch mit dem Spektrum einer Anilin- und Phenylhydrazinlösung von gleicher Konzentration (Abb. 43).

8) Chemischer Nachweis der Reduktionsprodukte

Das Elektrolysat wurde im Vakuum und unter Ausschluß von Luft-sauerstoff eingeeengt, und die Reduktionsprodukte wurden wie folgt nachgewiesen:

Das Entfärben einer 0,01 N Jodlösung mit dem gleichen Volumen Elektrolysatlösung wies auf ein starkes Reduktionsmittel (Phenylhydrazin) hin.

1 ml eingeeengte Elektrolysatlösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ein paar Tropfen selenige Säure hinzugefügt. Zugabe von α -Naphthylamin führt sofort zur Rotfärbung, die auf Kupplung des Amins mit dem Diazoniumsalz, welches durch Oxydation des Phenylhydrazins mittels seleniger Säure entstanden ist, beruht ⁷⁶⁾. Hier tritt auch ohne α -Naphthylamin nach kurzer Zeit die rote Farbe auf, die auf Anwesenheit von Anilin hinweist. 2 Tropfen der eingeeengten Lösung wurden mit 4 Tropfen Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Nach Auflösen des Rückstandes in 4 Tropfen 1 % methanolischer Natronlauge wurde die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Die rote Farbe des entstandenen Dithizon-Alkalisalzes ⁷⁶⁾ weist auf die Anwesenheit des Phenylhydrazins hin. Das Vorhandensein von Anilin wurde durch die übliche Nachweismethode für primäre Amine mittels Chloroform und Lauge bestätigt.

Da p-substituierte Triazene durch Reduktionsmittel infolge Tautomerie zu 4 verschiedenen Produkten reduziert werden ⁵⁶⁾

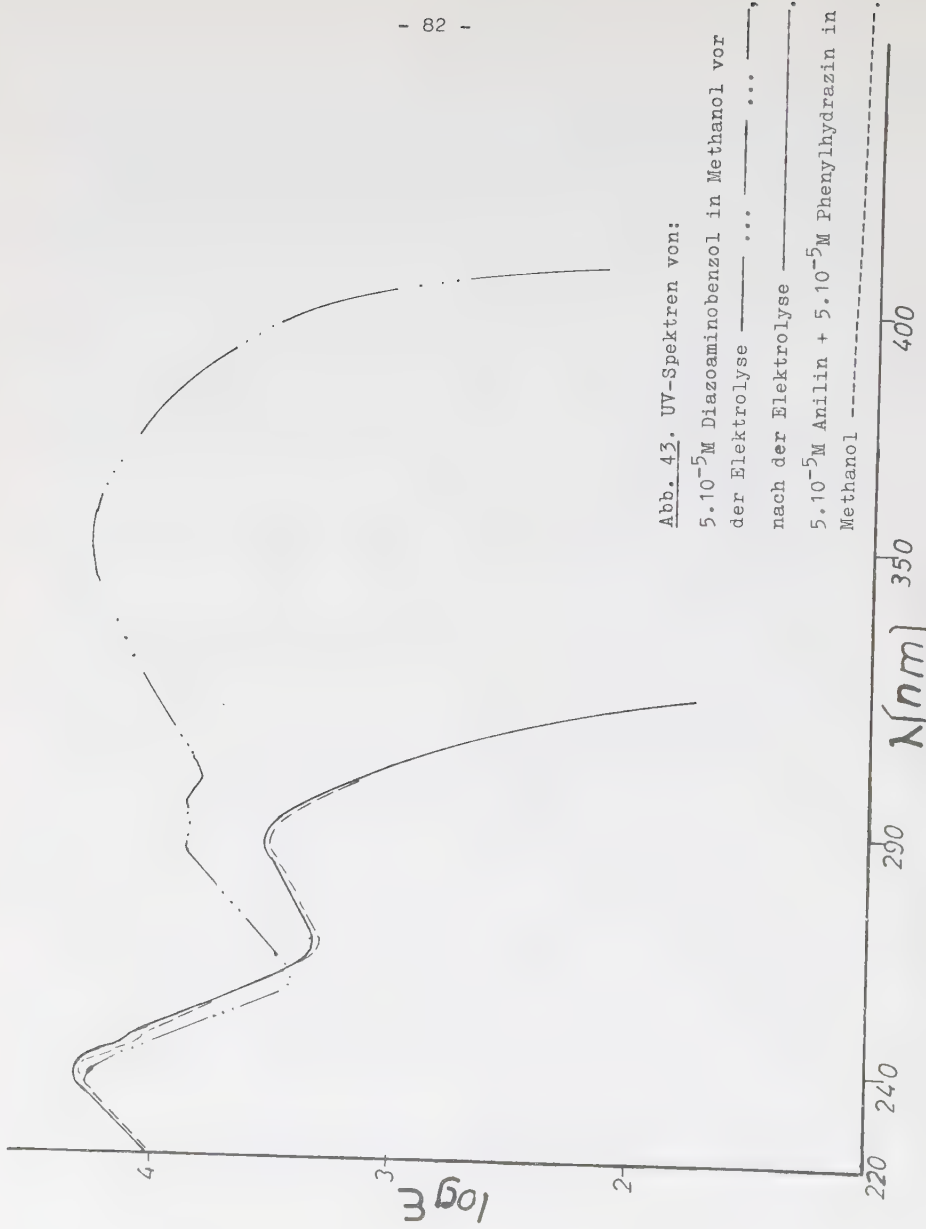
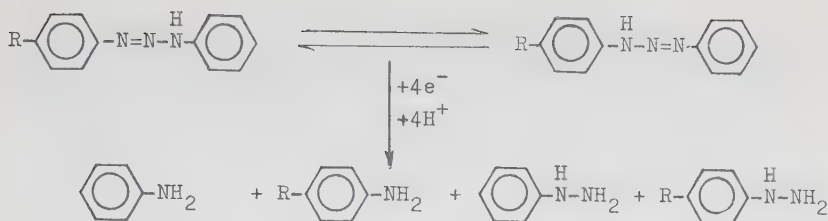


Abb. 43. UV-Spektren von:

$5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ Diazaminobenzol in Methanol vor
der Elektrolyse — — — — —

nach der Elektrolyse — — — — —

$5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ Anilin + $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ Phenylhydrazin in
Methanol — — — — —



und auch die Reduktion an der Tropfelektrode bis zur Spaltung der N=N-Doppelbindung erfolgt, war anzunehmen, daß bei der Großflächenreduktion solcher Verbindungen auch 4 Produkte (darunter Phenylhydrazin und p-substituiertes Phenylhydrazin) entstehen würden. Theoretisch könnten sich die Oxydationsstufen des Phenylhydrazins und des p-substituierten Phenylhydrazins durch einen Unterschied im Halbstufenpotentiale voneinander unterscheiden, was eine Aussage über die Tautomerie und die Anteile der beiden tautomeren Formen erlauben würde. Aus diesem Grunde haben wir einige p-substituierte Diazoaminobenzole potentiostatisch elektrolysiert und die Elektrolysatlösungen polarographiert. Da aber in den Polarogrammen keine Doppelstufen auftreten, die Potentialunterschiede offenbar auch zu klein sind, kann die Tautomeriefrage durch diese Methode nicht beantwortet werden.

d) Polarographische Untersuchungen der Triazene in Dimethylformamid

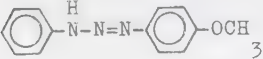
Als gutes Lösungsmittel für Triazene erwies sich Dimethylformamid (DMF). Diese Verbindungen sind in DMF gut löslich und hierin im Gegensatz zu Methanol über längere Zeit beständig. DMF wurde nach der im ersten Kapitel beschriebenen Methode fast wasserfrei (0,02 % H₂O) erhalten. Es wurden bei den Triazenen in diesem Lösungsmittel zwei polarographische Stufen beobachtet, die weit auseinander liegen. Die Halbstufenpotentiale der ersten Stufen liegen etwa 70 - 130 mV

negativer als in Methanol (LiCl). Die verschiedenen Leitsalze haben in DMF keinen Einfluß auf die Reduktionspotentiale der ersten Stufen, und man erhält hier im Gegensatz zu Methanol bei Verwendung von Li^+ oder NR_4^+ -Leitsalzionen die gleichen Werte für die Halbstufenpotentiale. Das beruht darauf, daß NR_4^+ in DMF nicht adsorbiert wird, wie aus den wechselstrom-polarographischen Messungen hervorgeht. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die Reduktionsreaktionen in DMF anders verlaufen als in Methanol.

Bei Verwendung der Li^+ -Leitsalze können die zweiten Reduktionsstufen der Triazene (außer bei p-Cyano- und p-Äthoxycarbonyldiazoaminobenzol) nicht auf dem Polarogramm beobachtet werden, da die Leitsalzabscheidung vor der Weiterreduktion der Triazene liegt. Aus diesem Grunde werden hier zweckmäßig die schwerer reduzierbaren Tetraalkylammoniumsalze verwendet.

Die Halbstufenpotentiale sind jeweils von den betreffenden Substituenten mitbestimmt. Sie sind in Tabelle 8 verzeichnet.

Tabelle 8

Verbindung	$E_{1/2}$ (erste Stufe)	$E_{1/2}$ (zweite Stufe)
	-1,87 V	-2,54 V
-H	-1,775	-2,48
-Cl	-1,7	-2,48 (-2,40)
-COOC ₂ H ₅	-1,55	-2,21
-CN	-1,47	-2,23

Die Höhe der ersten Stufe beträgt im Polarogramm $1/4$ der gesamten Stufenhöhe (Abb. 44). Bei Berücksichtigung der Tropfzeit, die stark potentialabhängig ist und beim Grenzstrom der ersten Stufe etwa viermal größer als beim Grenzstrom der zweiten Stufe ist, erhält man für das Verhältnis $\frac{i_1}{i_{\text{Gesamt}}} = \frac{1}{5}$. Die Höhe der ersten Stufe beträgt also etwa $1/5$ der gesamten Stufenhöhe. Dies wurde auch durch Aufnahme der Stromzeitkurve bei potentiostatischer Reduktion bestätigt (siehe Seite 89).

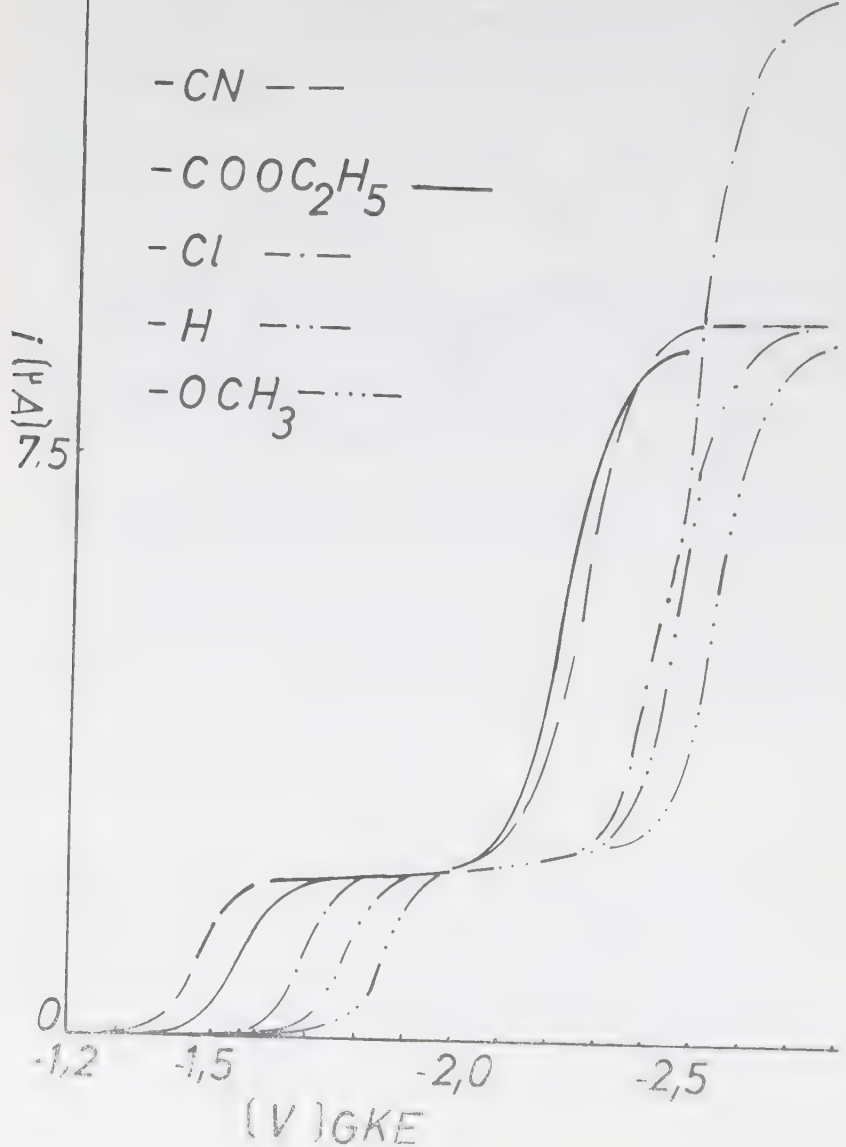
Die gesamte Stufenhöhe entspricht bei Berücksichtigung der Tropfzeit und des Diffusionskoeffizienten der Höhe der 4-elektronigen aromatischen Nitroverbindungen, die bekanntlich in DMF primär unter Aufnahme eines Elektrons zum Radikalanion ⁴⁶⁾ und später bei Aufnahme von drei weiteren Elektronen und vier Protonen bis zum entsprechenden Hydroxylamin reduziert werden.

Bei p-Chlordiazoaminobenzol ist die zweite Stufe höher als bei anderen untersuchten Triazenen. Sie beruht auf der Abspaltung des Chlors bei einem so negativen Potential, wobei sich die zweite Triazenstufe und die Halogenstufe überlagern. Die Spaltung der C-Halogen-Bindung an der Tropf-elektrode in DMF wurde bereits mehrmals beobachtet. Die Reduktion erfolgt nach folgendem Mechanismus ⁷⁷⁾:



Zugabe von Protonendonatoren, wie Benzoesäure oder Phenol, führt zur Erhöhung der ersten Stufe der Triazene, wobei die zweite Stufe kleiner wird. Zugabe von drei Molekülen Benzoesäure je Triazenmolekül führt praktisch zur vollständigen Ausbildung der Triazenstufe beim Potential der ersten Stufe, wobei die zweite völlig verschwindet (Abb. 45 und 46). Danach ist anzunehmen, daß die Protonierung sowohl durch den im Triazenmolekül gebundenen H als auch durch die Protonen

Abb. 44. Stromspannungskurven von 10^{-3} M Diazoaminobenzol-
derivaten in DMF (0,1 M Tetraäthylammoniumperchlorat).



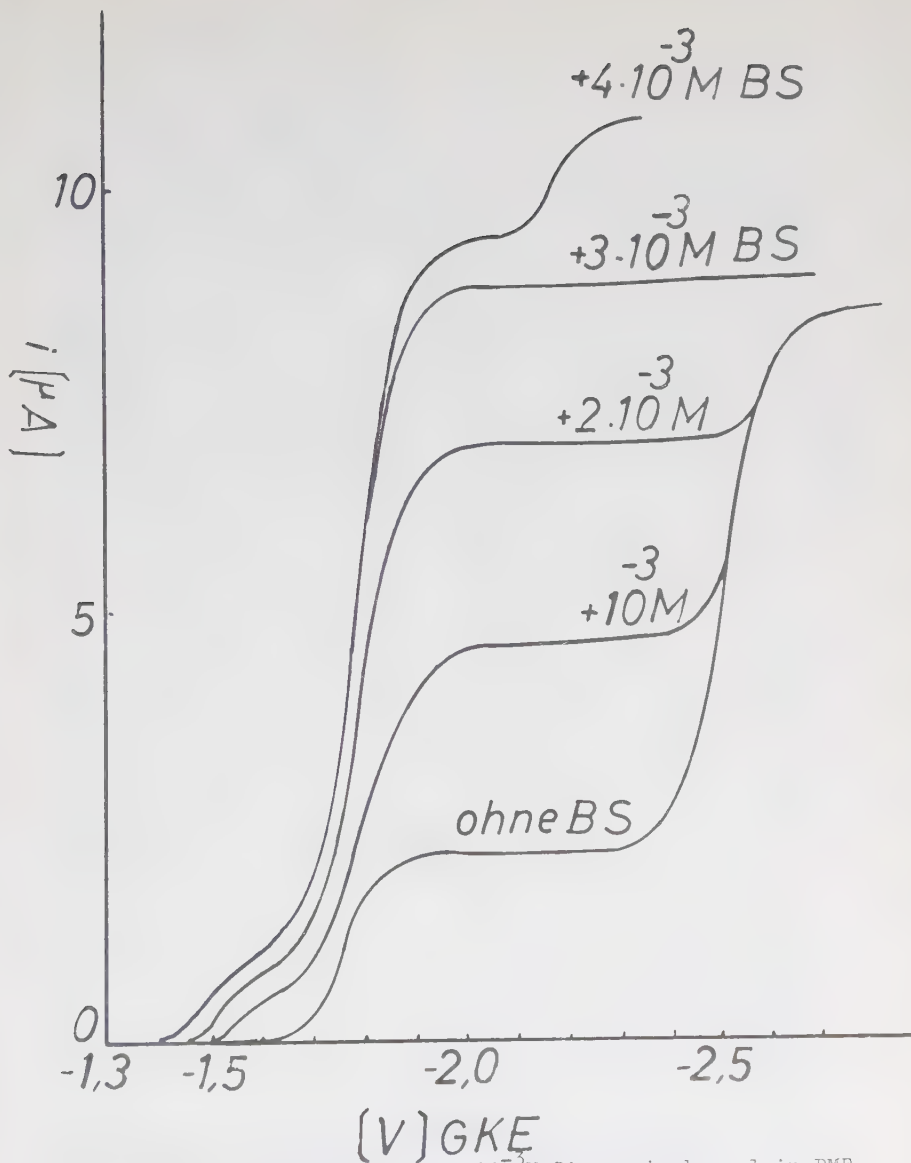


Abb. 45. Stromspannungskurven von 10^{-3} M Diazoaminobenzol in DMF ohne und mit Benzoessäure der angeschriebenen Konzentration ($0,1$ M Tetraäthylammoniumjodid).

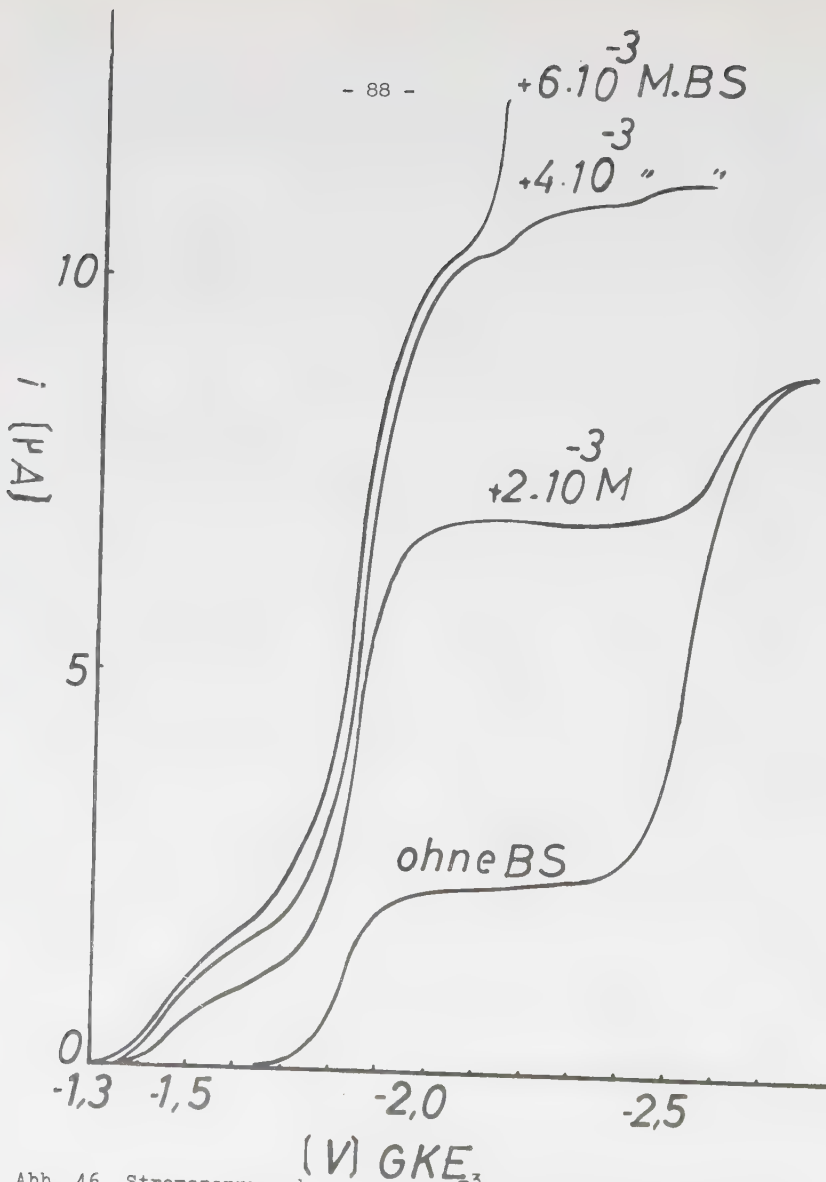


Abb. 46. Stromspannungskurven von 10^{-3} M p-Methoxy-diazoaminobenzol in DMF ohne und mit Benzoesäure der angegebenen Konzentration ($0,1 \text{ M}$ Tetraäthylammoniumjodid).

der Benzoesäure erfolgt.

Benzoesäure allein gibt in DMF eine Wasserstoffstufe bei -2,1 V und eine Adsorptions-Vorstufe bei -1,45 V. Bei höher als 3fachem Säurezusatz überlagern sich die Triazen- und Wasserstoffstufen (Abb. 45, 46).

Das Verhalten der Triazene in DMF veranlaßte uns, zur Aufklärung des Reduktionsmechanismus und zur Erfassung der während der Reduktion entstandenen Zwischenprodukte einige dieser Verbindungen bei konstantem Potential zu elektrolysieren. Zur Elektrolyse wurde p-Cyano, p-Methoxy- und unsubstituiertes Diazoaminobenzol ausgewählt.

e) Potentiostatische Elektrolysen der Triazene in DMF

e₁) p-Cyanodiazoaminobenzol

Elektrolysiert wurden jeweils 500 ml der 10^{-3} molaren Triazenlösung. Als Leitsalz wurde 0,1 M LiCl verwendet. Die Verbindung wurde bei dem Potential der ersten Stufe (-1,7 V) elektrolysiert. Bei Beginn der Elektrolyse schlägt die gelbe Farbe der Lösung nach grün um; sie wird während der Elektrolyse intensiver. Nach Auselektrolysieren beim Potential der ersten Stufe ist die Lösung tiefgrün.

Der Verlauf der während der Elektrolyse aufgenommenen Stromzeitkurve (Abb. 47) entspricht einer Reaktion erster Ordnung. Die während der Elektrolyse durchgeflossene Elektrizitätsmenge Q beträgt, aus dem Integral $\int i \cdot dt$ ermittelt, 38,5 Coulomb, das entspricht 77000 Coulomb/Mol. Diese Elektrizitätsmenge ist also für eine 1-elektronige Reduktion zu niedrig, sie müßte nach dem Faradayschen Gesetz 96500 Coulomb/Mol betragen. Der experimentell sich ergebende Betrag entspricht 1/5 der Elektrizitätsmenge einer insgesamt 4-

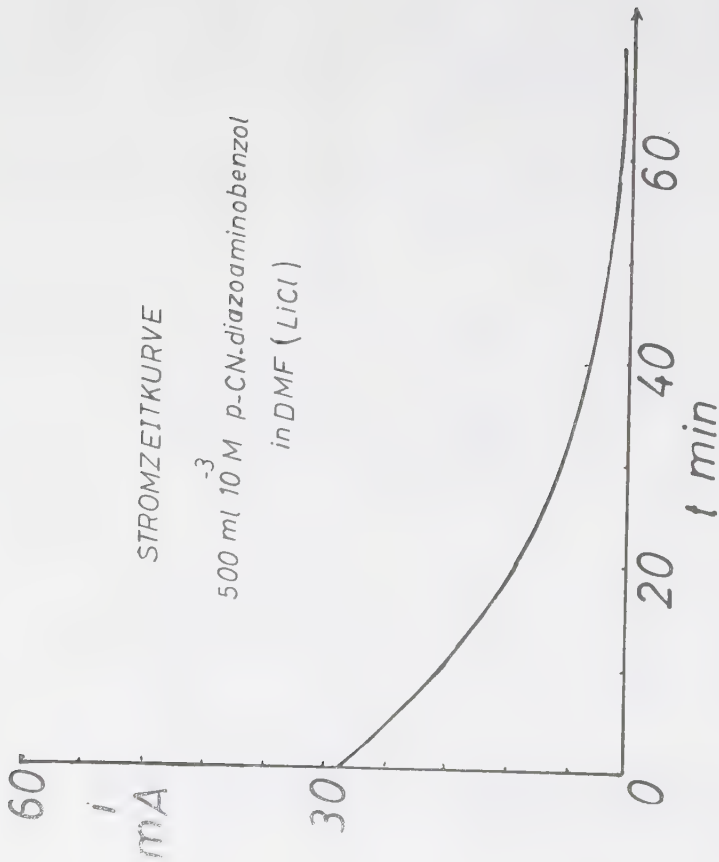


Abb. 47.

elektronigen Reduktion. Da die Gesamtreaktion 4-elektronig verläuft und auch hier die Reduktion zu Phenylhydrazin und Anilin anzunehmen ist, ergibt sich die Annahme, daß nur $1/5$ der vorhandenen Triazenmenge beim Potential der ersten Stufe durchreduziert wird. Da im Elektrolysat mittels ESR kein Radikal nachgewiesen werden konnte, konnte geschlossen werden, daß es sich bei der ersten Stufe nicht um eine 1-elektronige Reduktion zum Radikal handelt.

Die grüne Farbe des Elektrolyсата schlägt durch Zugabe von geringen Mengen Wasser, Methanol oder Benzoesäure wieder nach gelb um.

Das Elektrolysat zeigt außer der normalen Bande des p-Cyano-diazoaminobenzols bei 360 nm noch zwei neue Absorptionsmaxima bei $\lambda_2 = 450$ und $\lambda_3 = 620$ nm (Abb. 48). Die beiden zuletzt genannten Banden verschwinden durch Zugabe von Wasser, Methanol und Benzoesäure, und das Spektrum entspricht dem des Depolarisators vor der Elektrolyse.

Bei einer Elektrolyse mit Lithiumperchlorat als Leitsalz wurde eine anodische Stufe bei positiveren Potentialen (ca +0,2 V) beobachtet, die im Zuge der Elektrolyse anwächst. Diese anodische Stufe ist dem bei der Elektrolyse entstandenen Phenylhydrazin bzw. dem p-Cyanophenylhydrazin zuzuschreiben.

Was die Farbänderung bzw. das spektrale Verhalten anbelangt, so wird im folgenden (e_4) näher darauf eingegangen

e_2) Diazoaminobenzol

Auch hier wurde beim Einsetzen der Elektrolyse eine starke Farbänderung beobachtet. Die gelbe Farbe des Depolarisators schlägt nach braunrot um und wird während der Elektrolyse rot. Der Verlauf der Stromzeitkurve entspricht auch hier einer Reaktion erster Ordnung, und die Elektrizitätsmenge ist so groß wie bei p-Cyano-diazoaminobenzol. Abweichend vom Elektrolysat der zuletzt genannten Verbindung zeigt das Spektrum zwei

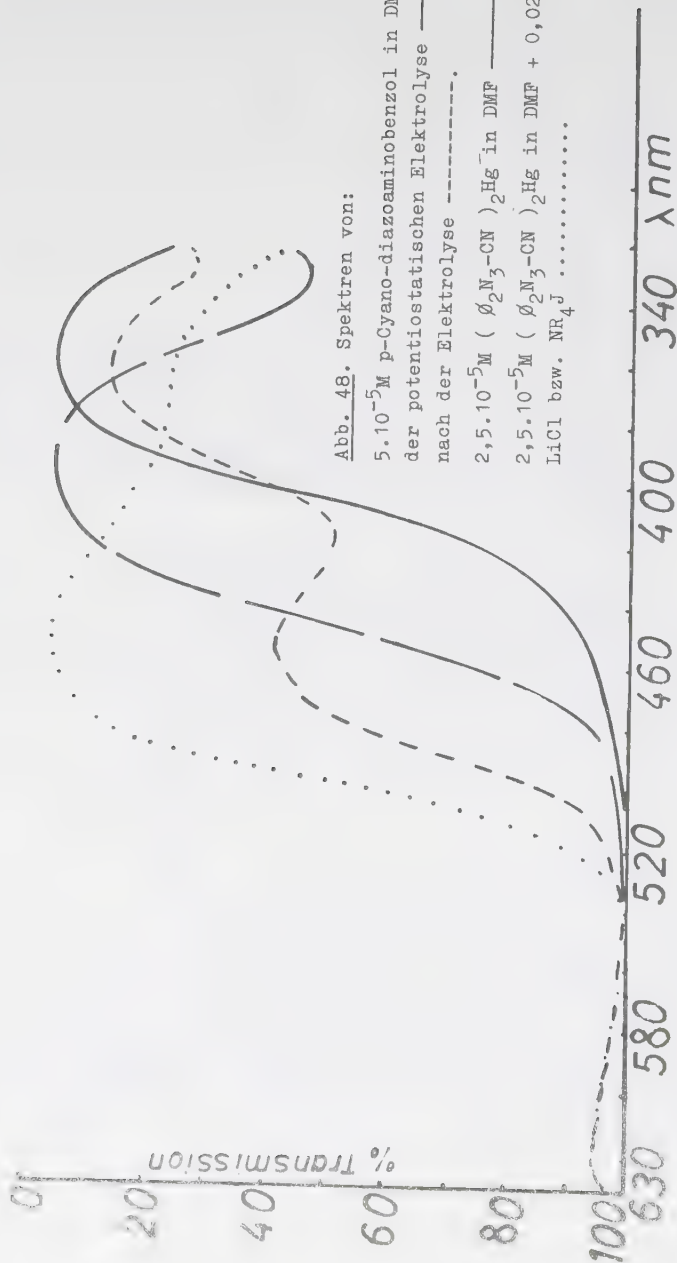


Abb. 48. Spektren von:

5.10⁻⁵ M p-Cyano-diazoaminobenzol in DMF vor
der potentiostatischen Elektrolyse ———;
nach der Elektrolyse -----.

2,5.10⁻⁵ M (ϕ_{2N_3-CN})₂Hg⁻ in DMF ———.

2,5.10⁻⁵ M (ϕ_{2N_3-CN})₂Hg in DMF + 0,02 M
LiCl bzw. NR₄⁺

Absorptionsmaxima bei 352 und 580 nm. Es fehlt hier eine Bande, die jener des elektrolysierten p-Cyanodiazaminobenzols bei 450 nm entsprechen würde (Abb. 49).

Die rote Farbe des Elektrolysats ist ebenso wie bei p-Cyanodiazaminobenzol gegen Wasser, Methanol und Benzoesäure empfindlich und schlägt wieder nach gelb um.

e₃) p-Methoxydiazaminobenzol

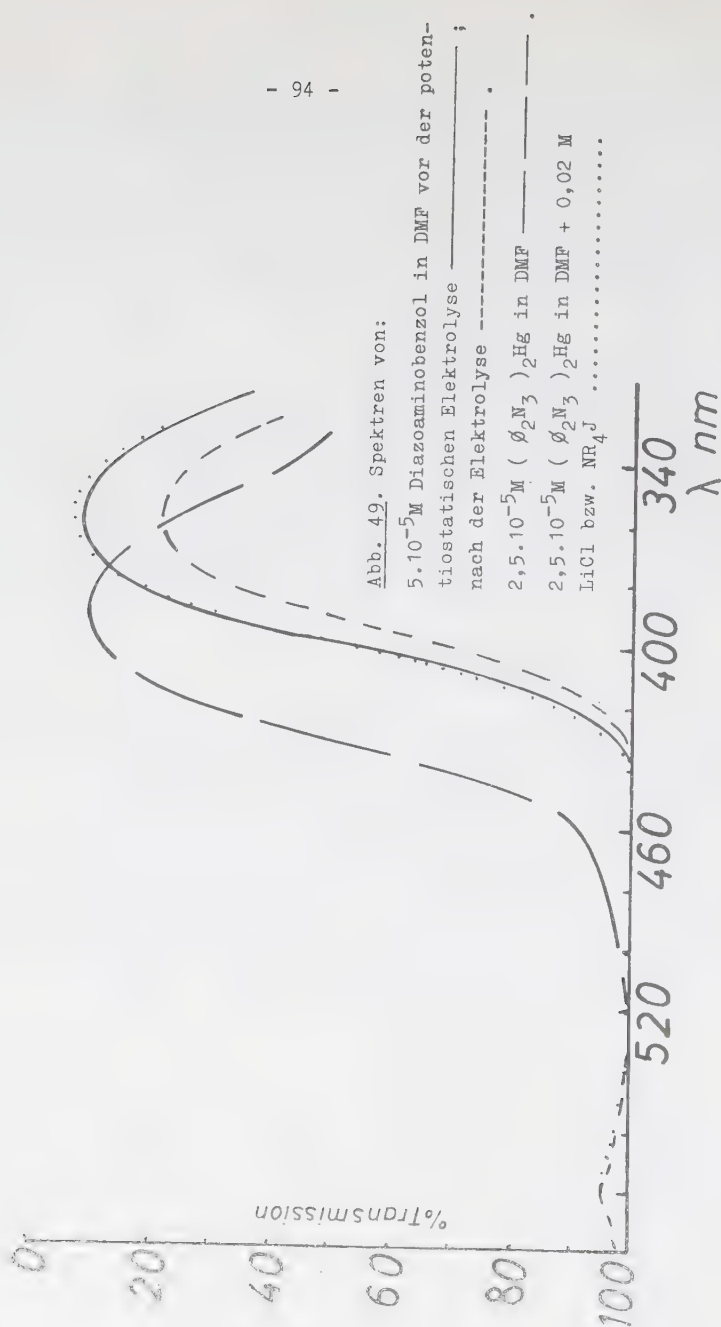
Der Elektrolysenvorgang entspricht den vorgenannten Verbindungen. Hier tritt aber während der Elektrolyse keine Farbänderung auf. Das Absorptionsmaximum liegt nach der Elektrolyse der ersten Stufe wie vor der Elektrolyse bei 363 nm (Abb. 50); die Extinktion des Elektrolysats ist kleiner als die der nicht elektrolysierten Verbindung.

e₄) Farbeffekte und Salzbildung

Die obigen Beobachtungen, insbesondere die Farbänderungen, weisen darauf hin, daß die betreffenden Verbindungen während der Elektrolyse konstitutive Änderungen erfahren. Es könnte hier eine Reaktion des noch unreduzierten Anteils der Verbindungen mit Quecksilber oder mit Leitsalzen in Frage kommen. Aus diesem Grunde wurden zum Vergleich die Quecksilber- und Lithiumverbindungen der drei obengenannten Triazene hergestellt. Die Salze des p-Methoxy- sowie des unsubstituierten Diazaminobenzols sind in der Literatur bekannt 78).

α) Quecksilbersalze

Die Synthese der Quecksilber-Verbindungen erfolgt durch Umsetzung der berechneten Menge Triazen mit Quecksilberacetat in methanolischer, schwach essigsaurer Lösung. Die sofort abgeschiedenen gelben Nadeln wurden mehrmals aus Toluol um-



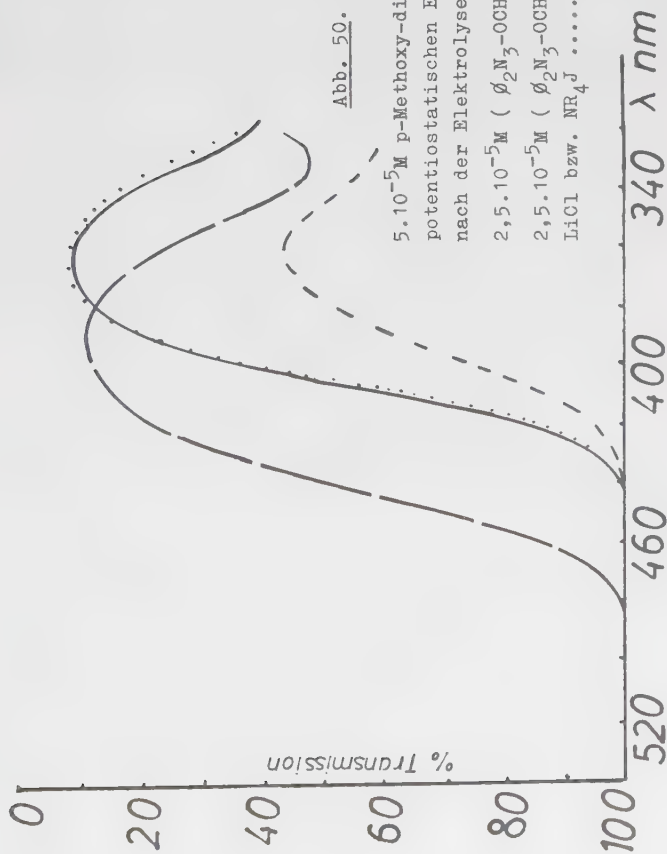


Abb. 50. Spektren von:

- $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ p-Methoxy-diazoaminobenzol in DMF vor der
 potentiostatischen Elektrolyse ————— ;
 nach der Elektrolyse - - - - - .
 $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($\phi_2\text{N}_3\text{-OCH}_3$)₂Hg in DMF ———— .
 $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($\phi_2\text{N}_3\text{-OCH}_3$)₂Hg in DMF + 0,02 M
 LiCl bzw. NR_4^+

kristallisiert. Die Ausbeuten betrugen etwa 90 % der Theorie. Die Verbindungen sind in Methanol fast unlöslich, dagegen lösen sie sich gut in DMF.

Aus den Spektren dieser Verbindungen (Abb. 48, 49, 50) wurde festgestellt, daß sie nicht mit den Zwischenprodukten der Triazene bei der Elektrolyse identisch sind. Außerdem wurde beobachtet, daß das Quecksilber bei diesen Verbindungen durch Kationen der Leitsalze (Li^+ bzw. NR_4^+) ersetzt wird:



Dieser Vorgang ist in DMF (auch in Dimethylsulfoxyd) möglich. Die Spektren der mit Lithium- bzw. Tetraalkylammoniumhalogenid behandelten Salze $(\text{C}_2\text{N}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{C}_2\text{N}_3\text{-CN})_2\text{Hg}$ und $(\text{C}_2\text{N}_3\text{-OCH}_3)_2\text{Hg}$ sind identisch mit den Spektren der Zwischenprodukte, die nach den Elektrolysen am Potentialbereich der ersten polarographischen Stufen der Triazene entstehen (Abb. 48, 49, 50).

Während bei $(\text{C}_2\text{N}_3\text{-OCH}_3)_2\text{Hg}$ durch Zugabe von Li^+ bzw. NR_4^+ -Halogeniden keine Farbänderung stattfindet, schlägt die gelbe Farbe von $(\text{C}_2\text{N}_3\text{-CN})_2\text{Hg}$ dadurch nach grün und bei $(\text{C}_2\text{N}_3)_2\text{Hg}$ nach rot um.

Im Spektrum des mit den genannten Salzen behandelten Quecksilbersalzes von p-Cyanodiazaminobenzol ist außer einer kleinen Bande bei 620 nm auch eine Bande bei 450 nm zu sehen. Diese ist wie bei dem Elektrolysat stark vom Wassergehalt des DMF abhängig. Durch Zugabe von geringen Mengen Wasser wird die Extinktion dieser Bande kleiner, während die Hauptbande des freien p-Cyanodiazaminobenzols anwächst (Abb. 51).

Größere Menge Wasser führt zum Verschwinden der Bande bei

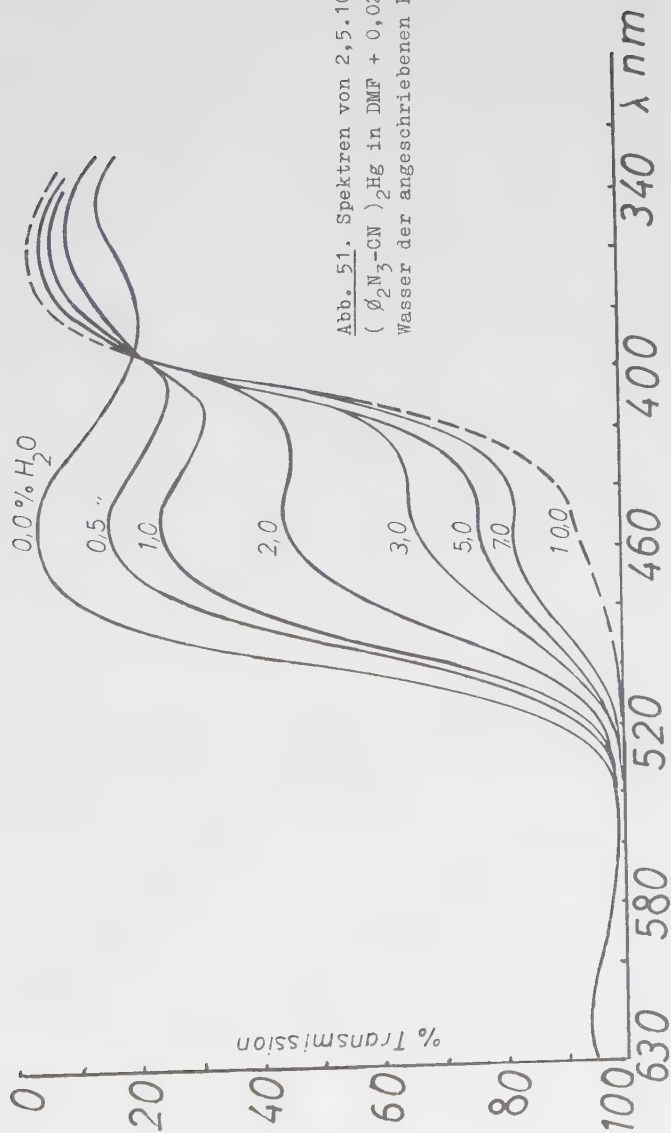


Abb. 51. Spektren von $2,5 \cdot 10^{-5} M$
 $(\phi_2 N_3 - CN)_2 Hg$ in DMF + 0,02 M $NR_4 J$ +
 Wasser der angegebenen Konzentration.

450 nm und zur Ausbildung der vollen Bande der freien Verbindung bei 360 nm. Dies beruht darauf, daß die Alkalisalze sowie die Tetraalkylammoniumsalze der Triazene durch Wasser sehr leicht hydrolysiert werden.

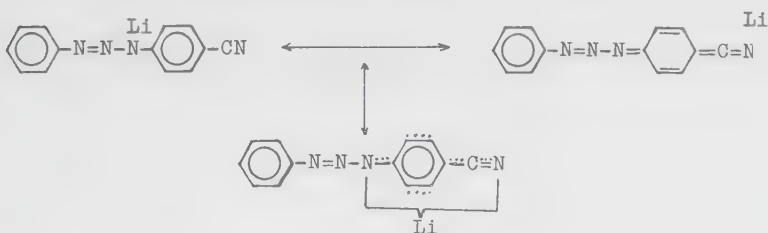
Die Verdrängung des Quecksilbers aus Triazenverbindungen durch Li- oder NR_4 -Salze erfolgt wohl im Falle von Halogeniden, nicht aber bei anderen Anionen, etwa Perchlorat (siehe Abschnitt 4). Aus diesem Grunde wurden polarographische Untersuchungen der Quecksilber-Triazene mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz angestellt. Dabei wurde festgestellt, daß außer den beiden Quecksilberstufen ($\text{Hg}^{++} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}$) bei positiveren Potentialen die gesamte Reduktion der $\text{N}=\text{N}$ -Bindung bei dem Potential der zweiten Stufe der freien Triazene liegt. Es erfolgt keine Reduktion eines Teiles wie bei freien Triazenen, da hier das Proton, welches dazu Anlaß gibt, durch Quecksilber ersetzt ist. Dieser Befund erhärtet die Annahme, daß bei Triazenen das Proton der $-\text{NH}$ -Gruppe zur Reduktion der $\text{N}=\text{N}$ -Bindung verbraucht wird, wenn die Reduktion an der Tropfenelektrode im aprotischen Medium erfolgt (siehe Reduktionsmechanismus im DMF).

3) Lithiumsalze

Die Synthese erfolgte durch Vereinigung der berechneten Mengen der Triazene mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Äther. Die abgeschiedenen Salze wurden sofort abgenutscht und zwischen Filterpapier getrocknet. Die Spektren dieser Salze (in DMF) sind identisch mit den Spektren der Zwischenprodukte, die nach der Elektrolyse beim Potential der ersten Triazenstufen beobachtet wurden. Weiterhin stimmen sie mit den Spektren der mit Li- bzw. NR_4 -Salz behandelten Hg-Triazene überein. Die so synthetisierten Lithiumsalze sind sehr unbeständig und leicht (wahrscheinlich auch durch Luftfeuchtigkeit) hydrolysierbar. Meldola ⁷⁹⁾ stellte bereits fest, daß die Alkali-

salze von Triazenen deswegen nicht analysierbar sind. Hoffmann weist auch auf die leichte Hydrolyse ähnlicher Verbindungen hin ⁸⁰⁾.

Während die Spektren der Lithium- bzw. Tetraalkylammoniumsalze des Diazoaminobenzols und des p-methoxy-substituierten sich im wesentlichen nicht von den Spektren der freien Verbindungen unterscheiden, liegen die Hauptbanden bei den Salzen des p-Cyanodiazoaminobenzols im langwelligeren Bereich ($\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$) im Vergleich zur freien Verbindung ($\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$). Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß bei dieser Verbindung das Metall nicht an dem wasserstofftragenden Stickstoff lokalisiert ist, sondern infolge der Chinoidisierung des mesomeren Grundzustandes wie folgt formuliert werden kann:



Zur Bestätigung dieser Annahme haben wir das Lithiumsalz des p-Äthoxycarbonyl-diazoaminobenzols synthetisiert. Es zeigte auch dasselbe spektrale Verhalten, wie es beim Lithiumsalz der p-Cyanoverbindung festgestellt wurde.

✓) Einige Beobachtungen zu diesem Kapitel

Das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Salz $(\phi_2N_3-CN)_2Hg$ ist zum Nachweis einiger anorganischer Salze wie Alkalien, Erd-

alkalien und aller Tetraalkylammoniumhalogenide geeignet.

Wie bereits erwähnt, reagieren diese Salze in aprotischem Lösungsmittel, wie DMF, mit der organischen Verbindung. Dabei wird das Quecksilber durch das Kation des anorganischen Salzes ersetzt. Die neu entstandenen Verbindungen besitzen eine intensiv grüne Farbe, die auch bei sehr kleinen Konzentrationen ausgeprägt ist. Das Anion des anorganischen Salzes spielt bei dieser Reaktion eine Rolle. Während mit Cl^- , Br^- und J^- dieser Austausch positiv verläuft (siehe Tabelle 9), ist er bei allen anderen Anionen (F^- , SO_4^{2-} , BrO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- usw.) negativ.

Tabelle 9. Reaktion der Hg-Triazene mit Halogensalzen

	Cl^-	Br^-	J^-
Li^+	+	+	+
Na^+	schwach	+	+
K^+	schwach	+	+
Cs^+	schwach	+	+
Mg^{2+}	+		
Sr^{2+}	+	+	
Ba^{2+}	+		
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	+	+	+
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	+	+	+
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$		+	+

Zur Nachweis dieser Reaktion werden einige Kristalle des be-

treffenden Salzes (z.B. Alkalihalogenid) auf einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen $10^{-3}M$ quecksilberorganischer Verbindung, gelöst in DMF, betropft. Die sofort entstandene grüne Farbe schlägt nach Zugabe eines Tropfens Wasser wieder nach gelb um.

Während mit der Quecksilberverbindung des p-Methoxydiazaminobenzols keine Farbänderung erfolgt, ist bei der Quecksilberverbindung des unsubstituierten Diazaminobenzols ein Farbumschlag nach rot zu bemerken. Die Farbtintensität ist nicht so ausgeprägt wie etwa bei der Quecksilberverbindung des p-Cyanodiazaminobenzols; der Austausch findet jedoch ebenfalls statt.

Ein ähnlicher Effekt wurde im übrigen kürzlich auch bei Zugabe gewisser Metallhalogenide zur Silberverbindung des Diazaminobenzols in Äther beobachtet ⁸¹⁾.

e₅) Folgerungen für den Reduktionsmechanismus der Triazene in DMF

In DMF wird ein Teil der vorliegenden Triazenmoleküle - experimenteller Befund: 1/5 - unter Aufnahme von 4 Elektronen und Verbrauch von 4 Protonen aus den restlichen 4/5 zum Anilin und Phenylhydrazin vorwegreduziert. Der restliche Teil reagiert primär mit dem Kation des Leitsalzes, und die Reduktion an der Tropfelektrode erfolgt erst bei wesentlich negativerem Potential. Die hier zur Reduktion nötigen Protonen werden dann aus dem DMF geliefert. DMF ist nach Wawzonek und Mitarbeitern ⁴⁷⁾ in der Lage, Protonen mit begrenzter Geschwindigkeit durch Dissoziation zu liefern:



Für den Reduktionsmechanismus wird folgende Formulierung vorgeschlagen:

V Zusammenfassung

Das polarographische Verhalten der Triazene ist hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht worden. Es wird festgestellt, daß die Elektrodenprozesse durch eine Reihe von Faktoren beeinflusbar sind, so insbesondere durch die Zusammensetzung der Lösung (Art und Konzentration der Lösungsmittel, Gegenwart grenzflächenaktiver Stoffe, Natur der Leitsalzkationen und Anwesenheit von Protonendonatoren).

Organische Lösungsmittel und ihre Gemische mit Wasser bewirken eine Verschiebung der Halbstufenpotentiale der untersuchten Elektrodenprozesse, was auf Änderungen der Wasserstoffionen-Aktivität und teilweise auch auf veränderte Solvationsverhältnisse zurückzuführen ist.

Die unterschiedlichen Grenzstromstärken in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln und in deren Gemischen mit Wasser werden zu Viskositätsdaten in Beziehung gebracht. Hier zeigt sich, daß in mittleren Konzentrationsbereichen (z.B. 30 - 70 % Methanol) sich eine Konstanz des Produktes $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ ergibt, wie es einem alleinigen Viskositätseinfluß entspricht. Bei Konzentrationen bis zu etwa 30 % steigt der Wert für $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ linear an. Bei hohen Konzentrationen an organischen Lösungsmitteln ist ein uneinheitliches Verhalten feststellbar. Die Abweichungen von der theoretischen Beziehung $i_d \cdot \sqrt{\eta} = K$ werden durch die Änderungen der Solvationsverhältnisse erklärt.

Die Stoffklasse der Triazene zeigt polarographisch ein recht interessantes Verhalten. Die Untersuchungen in wässrig-gepufferten Medien können nur in alkalischem oder neutralem Bereich erfolgen, da in einem sauren Medium eine Spaltung der Verbindungen zum entsprechenden Diazoniumsalz und Anilin

stattfindet; durch Aufnahme der Stromspannungskurven wird dies bestätigt. Die Umlagerung solcher Verbindungen in die entsprechenden Azoverbindungen kann dagegen polarographisch nicht verfolgt werden.

Die Spaltung der Triazene im saueren pH-Bereich ist von der Natur der Substituenten in para-Stellung abhängig. Es wird festgestellt, daß in para-Stellung befindliche elektronenanziehende Substituenten Triazene gegen Säuren stabiler machen im Gegensatz zu elektronenabgebenden Substituenten. Bei Untersuchungen im alkalischen Bereich zeigt sich, daß die -NH-Gruppierung in stark alkalischem Bereich Wasserstoff abspaltet. Aus diesem Grund war es naheliegend, den pK-Wert dieser Verbindungen spektralphotometrisch zu bestimmen. Es wird eine Übereinstimmung mit dem polarographischen Verhalten dieser Verbindungen festgestellt. Die Wasserstoffabspaltung erfolgt bei para-Substituenten als Elektronenakzeptor leichter als bei para-Substituenten, die als Elektronendonator fungieren.

Außerdem wird durch spektralphotometrische und polarographische Messungen gezeigt, daß die beiden in der Literatur nicht bekannten und im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen p-Äthoxycarbonyl- und p-Cyano-diazoaminobenzol im alkalischen Bereich ($\text{pH} > 12$) in chinoider Form vorliegen. Dies kann als Ursache für die leichtere Reduktion dieser Verbindungen im alkalischen Bereich angesehen werden.

Die Reduktion der Triazene in allen verwendeten Medien erfolgt unter Aufnahme von 4 Elektronen und 4 Protonen, wobei im Gegensatz zu den Azoverbindungen die Reduktion unabhängig von den Substituenten bis zur Spaltung der N=N-Doppelbindung führt. Dies ergibt sich aus den polarographischen Stufenhöhen, aus den coulometrischen Messungen und auch aus den Untersuchungen der Endprodukte der Elektrolyse bei konstantem Kathodenpotential.

Die Triazene unterliegen im untersuchten pH-Bereich drei verschiedenen Reduktionsmechanismen. Diese werden ausführlich diskutiert und die Reduktionschemata wiedergegeben. Im neutralen und schwach alkalischen Bereich erfolgt die gleichzeitige Elektronen- und Protonenaufnahme als potentialbestimmender Schritt; in stärker alkalischem Bereich erfolgt als primärer Schritt die Aufnahme eines Elektrons, an den sich die Protonenaufnahme aus dem Lösungsmittel anschließt; der dritte Reduktionsvorgang bezieht sich auf die Reduktion der in stark alkalischem Bereich entstehenden Triazenanionen, die wegen ihrer negativen Ladung schwer reduzierbar sind; die polarographischen Halbstufenpotentiale der Triazenanionen liegen jenseits der Abscheidung der Pufferkationen.

Die erstmals von Holleck und Exner⁶²⁾ angewendete Methode zur Beeinflussung organischer Reduktionsprozesse durch oberflächenaktive Stoffe zur Aufklärung gewisser Reduktionsmechanismen ist auch bei den Triazenen mit Erfolg anwendbar. Außerdem ist bei Gelatinezugabe je nach Konzentration eine inhibierende oder katalysierende Wirkung zu beobachten, obwohl Gelatine selbst an der Quecksilber-Oberfläche adsorbiert und wie Triphenylphosphinoxid eine Hemmung des Prozesses zur Folge haben könnte. Für den katalysierenden Effekt, der bei kleinen Gelatinekonzentrationen (0,01 %) auftritt, wird der Protonenübergang durch Wasserstoffbrücken der Gelatine verantwortlich gemacht.

Ein interessanter Effekt ist die Abhängigkeit der Reduktionspotentiale der Triazene von der Natur der Leitsalzkationen. Es wird festgestellt, daß die Elektrodenreaktion an der mit Tetraalkylammoniumkationen bedeckten Elektrodenoberfläche mit größerer Geschwindigkeit abläuft als beim Vorliegen von Lithium-Leitsalzionen; meist sind bei Untersuchungen dieser Art gerade umgekehrte Verhältnisse anzutreffen. Auch die Ionenradien der verwendeten Leitsalzkationen beeinflussen die

Lage der Halbstufenpotentiale der Triazene. Dieser Effekt sowie seine Ursache werden ausführlich diskutiert.

Die polarographischen Stufen der Triazene in methanolischer Lösung werden durch Zusatz organischer Säuren vorverlagert. Die Höhen der Vorstufen sind proportional der Säuremenge. Bei Zugabe von Säure zu Triazenen im Molverhältnis 4 : 1 wird die Gesamtstufenhöhe vollständig vorverlagert, was darauf hindeutet, daß zur Reduktion dieser Verbindungen 4 Protonen verbraucht werden. Bei p-Nitro-diazoaminobenzol werden 8 Protonen verbraucht, da hier wie auch in wäßrigen Lösungen die Nitrogruppe zuerst durch Aufnahme von 4 Elektronen und 4 Protonen zum entsprechenden Hydroxylamin reduziert wird; die restlichen 4 Protonen werden dann zur Reduktion der N=N-Doppelbindung verbraucht.

Die leichtere Reduktion der protonierten N=N-Doppelbindung wird auf die Einbeziehung des Wasserstoffions der organischen Säure in den potentialbestimmenden Schritt zurückgeführt. Die beachtliche Vorverlagerung, die beim Übergang von elektronenabgebenden Substituenten zu Substituenten mit elektronenanziehenden Eigenschaften abnimmt, kann bei den Triazenen auf eine dem Elektronendurchtritt vorgelagerte Protonisierung der Depolarisatoren zurückgeführt werden. Dies ist besonders deutlich bei 3,3-Dimethyl-1-phenyl-triazen, bei dem nach den Ergebnissen nur die protonisierte Form an der Hg-Tropfelektrode reduzierbar ist.

Die Auswirkungen der Substituenten auf den Reduktionsverlauf werden durch Messungen an einer Zahl p-substituierter Diazoaminobenzole untersucht. Die Reduktionspotentiale lassen sich im Sinne der Elektronegativität der Substituenten ordnen. Die Donatorsubstituenten in p-Stellung führen infolge der Erhöhung der Elektronendichte an der N=N-Doppelbindung stets zur Erschwerung der Reduktion; dagegen führen die Akzeptorsubstituenten infolge der Erniedrigung der Elektronendichte

zu einer leichteren Reduzierbarkeit. Dies geht aus dem Vergleich der Reduktionspotentiale hervor.

In einem aprotischen Lösungsmittel wie Dimethylformamid werden bei den Triazenen 1/5 der vorliegenden Moleküle unter Aufnahme von 4 Elektronen und Verbrauch von 4 Protonen aus 4/5 der verbleibenden Moleküle zu Anilin und Phenylhydrazin bzw. deren p-Substitutionsprodukten vorweg reduziert. Der nicht reduzierte Triazenanteil reagiert dann mit dem Kation des Leitsalzes (Li^+ oder NR_4^+) und ist erst bei wesentlich negativeren Potentialen reduzierbar. Entsprechend geeignete Zellen für diese Untersuchungen werden im Rahmen dieser Untersuchung entwickelt und beschrieben.

Es zeigt sich, daß die in dieser Arbeit zur Bestätigung der Reduktionsmechanismen hergestellten Quecksilberverbindungen der Triazene in Dimethylformamid das Quecksilberkation gegen Kationen der Alkali-, Erdalkali- und Tetraalkylammonium-halogenide mit Ausnahme der Fluoride austauschen. Die bei diesen Austauschreaktionen entstehenden Alkali-, Erdkali- oder Tetraalkylammonium-Salze der Triazene sind durch ihre Farbe und leichte Hydrolysierbarkeit gekennzeichnet. Die Salze des p-Äthoxycarbonyl- und p-Cyano-diazoaminobenzols zeigen in Bezug auf Farbe und spektralphotometrisches Verhalten Unterschiede zu den Salzen des p-Methoxy- sowie des unsubstituierten Diazoaminobenzols als Folge unterschiedlicher Mesomerieverhältnisse.

Für den analytischen Nachweis und die quantitative Bestimmung der Triazene erweist sich die Polarographie als sehr schnelle und zuverlässige Methode. Die Triazene können bei Konzentrationen zwischen 10^{-3} bis 10^{-6} Mol/Liter qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Die relativ negativen Halbstufenpotentiale der Triazene erlauben eine einwandfreie Unterscheidung von Azoverbindungen; dies ist insofern von Bedeutung, als bei der Synthese von Azoverbindungen auch

Triazene als Nebenprodukte entstehen. Azoverbindungen werden wegen der erweiterten Konjugation der N=N-Doppelbindung mit dem Elektronensystem der beiden Benzolringe wesentlich leichter reduziert. Durch diese Methode ist es weiterhin möglich, durch Änderungen des Lösungsmittels und der Zusätze (Leitsalze, Protonendonatoren u.ä.) über die Natur der Substituenten in p-Stellung Aussagen zu machen und teilweise die verschiedenen substituierten Triazene zu differenzieren, was beispielsweise durch Spektralphotometrie nicht ohne weiteres möglich ist.

Aussagen über das Tautomeriegleichgewicht bei den Triazenen können polarographisch nicht gemacht werden, da die Energiedifferenzen der beiden tautomeren Formen zu gering sind.

Literaturverzeichnis

- 1) J. Heyrovsky; Chem. Listy 16, 256 (1922)
Phil. Mag. 45, 303 (1923).
- 2) J. Bartek, M. Cernoch,
F. Santavy; Coll. Czech.chem. Commun. 19,
605 (1954).
- 3) O.E. Schultz, F. Zyma-
lowski; Die quantitative Bestimmung
der Alkaloide in Drogen und
Drogenzubereitungen. F. Enke
Verlag, Stuttgart 1960.
- 4) F. Santavy; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964 (1),
S. 7.
- 5) E. Knobloch; Coll. Czech. chem. Commun. 14,
508 (1949).
- 6) D.M. Coulson, W.R. Cro-
well, S.L. Frieß; Anal. Chem. 22, 525 (1950).
- 7) K. Wiesner, K. Schäferna; Chem. Listy 38, 211 (1944);
CA 44, 5948 c.
- 8) E. Knobloch; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964 (1),
S. 20.
- 9) E.J. Page, F.A. Robinson; Soc. 1943, 133.
E. Lester-Smith; Analyst 73, 197 (1948).
- 10) E. Knobloch, E. Svatek; Coll. Czech.chem. Commun. 20,
1113 (1955); CA 49, 5216 f;
CA 50, 7668 b.
- 11) G.B. Levy, P. Schwed,
J.W. Sackett; J. Amer. chem. Soc. 68, 528
(1946).

- 12) J.S. Hetman; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964 (1),
S. 174.
- 13) K.G. Stone, N.H. Furman; Anal. Chem. 19, 105 (1947).
- 14) L.T. Eby, W. Priestley Jr, Anal. Chem. 25, 1500 (1953).
J. Rehner Jr, M.E. Hall;
- 15) O. Hrdý; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964
(1), S. 109.
- 16) J.H. Eisenbrand, H. Picker; Z. Physiol. Chem. 260, 83
(1939).
- 17) R.F. Graner; Circ. Farm. 24, (212), 213
(1966); CA 67, 25411 f.
- 18) M. Illig; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964 (1),
S. 185.
- 19) H. Berg; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964
(1), S. 128.
- 20) H. Berg, F.A. Gollmick; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Med. 1966 (4), S. 533.
- 21) G. Ruttkay-Nedecký; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964 (1),
S. 217.
- 22) Z. Vodrazka; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964
(1), S. 223.
- 23) E. Palacek; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964
(1), S. 270.
- 24) H. Lücke, H. Berg; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964 (1),
S. 275.

- 25) R. Brdicka; Nature 139, 330, 1020 (1937);
Nature 142, 617 (1938).
O. Waldschmidt-Leitz; Angew. Chem. 51, 324 (1938).
- 26) K.H. Seidel; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964 (1),
S. 261.
- 27) J. Hospodka; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin,
Kl. Chem. Geol. Biol. 1964 (1),
S. 309.
- 28) W. Leyko; Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl.
Chem. Geol. Biol. 1964 (1),
S. 337.
- 29) Uniroyal Inc.; Brit. 1.130.469 (Cl. C 07c)
16.10.68, U.S. Appl. 2.11.66;
CA 70, 19788 e.
D.D. Bondarenko, B.L.
Walworth; U.S. 3.382.061 (Cl. 71-120)
7.5.68, Appl. 22.4.65; CA 69,
106218 s.
- 30) Yoshiro Usui, Chikashi
Matsumura; Yakugaku Zasshi 87 (1), 43
(1967), CA 67, 32382 a.
- 31) R.L. Fye; J. Econ. Entomol. 60 (2), 605
(1967);
W.N. Cannon, E.R. Lavag-
nino, E.R. Shepard; U.S. 3.206.357 (Cl. 167-30)
14.9.65; Appl. 11.9.61; CA 63,
14760 g.
- 32) E.V. Borisov, Zh. Obshch. Khim. 36 (12), 2125
T.N. Zykova, V.G. Yashuns-
kii; (1966); CA 66, 104761 c.
- 33) Z.B. Papanastassiou, R.J. J. Med. Chem. 9 (5), 725 (1966)
Bruni, E. White, V. und
Ph. L. Levins;
- 34) R. Preussmann, A.v. Hoden- Biochem. Pharmacol. 1969, 18 (1)
berg, H. Hengy;

- 35) H. Druckrey, S. Ivankovic, R. Preussmann, U. Brunner; *Experientia* 23 (12), 1042 (1967).
- 36) American Cyanamid Co; *Neth.Appl.* 6.507.409 (Cl. C 07c) 13.12.65; U.S. Appl. 11.6.64; CA 64, 19487 h.
- American Cyanamid Co; *Neth.Appl.* 6.508.666 (Cl. C 07c) 7.1.66; U.S. Appl. 6.7.64; CA 64, 15800 a.
- 37) L. Holleck, H.J. Exner; *Z. Elektrochem.* 56, 46 (1952).
- 38) J.M. Kolthoff, J.F. Coetzee; *J. Amer. chem. Soc.* 79, 870 (1956).
- 39) J. Heyrovsky; *Polarographie* 1944.
J. Heyrovsky, J. Kuta; *Grundlagen der Polarographie, Akademie-Verlag, Berlin* 1965.
- 40) D. Ilkovic; *Coll.Czech.chem. Commun.* 6, 498 (1934).
D. Ilkovic; *J.Chim.Phys.* 35, 129 (1938).
- 41) B. Breyer, B. Gutman, S. Hocobian; *Austr. J. Sci. Res. A* 3, 558 (1950).
- 42) J.J. Lingane; *J. Amer.chem. Soc.* 75, 788 (1953).
- 43) O. Lehmann; *Diplomarbeit, Hamburg* 1959.
L. Holleck, O. Lehmann; *Monatshefte für Chemie* 92, 499 (1961).
- 44) J.J. Lingane, C.G. Swain, M. Fields; *J. Amer.chem.Soc.* 65, 1348 (1943).
- 45) P. Delahay; *New Instrumental Methods in Electrochemistry, Intersc. Publ., New York* 1954, S. 283.
- 46) L. Holleck, D. Becher; *J. Elektroanal. Chem.* 4, 323 (1962).

- 47) S. Wawzonek, E.W. Blaha,
R. Berkey, M.E. Runner;
J. Electrochem. Soc. 102, 235
(1955).
- 48) J. D'Ans und E. Lax;
Taschenbuch für Chemiker und
Physiker, zweite Auflage,
Springer-Verlag, Berlin 1949,
S. 1592.
- 49) D.M. Brasher, F.R. Jones;
Trans. Faraday Soc. 42, 775
(1946).
- 50) K. Schwabe;
Z. Elektrochem. 61, 309 (1957).
- 51) K. Schwabe;
ibid. S. 484-489.
- 52) O.D. Sherve, E. Markham;
J. Amer. chem. Soc. 71, 2993
(1949).
- 53) J. D'Ans und E. Lax;
Taschenbuch für Chemiker und
Physiker, dritte Auflage,
Springer-Verlag, Berlin 1967,
S. 1421.
- 54) L. Gattermann;
Praxis des org. Chemikers, 34.
Auflage, Walter de Gruyter,
Berlin 1952, S. 263.
- 55) B.F. Day, T.W. Campbell,
G.M. Coppinger;
J. Amer. chem. Soc. 73, 4688
(1951).
- 56) H. Beyer;
Lehrbuch der org. Chemie,
10. Auflage, Hirzel-Verlag,
Leipzig 1963, S. 466.
- 57) M. Shemjakin;
J. General Chemistry. USSR. 27,
1906 (1957); CA 53, 5163 d.
- 58) S. Weckherlin, W. Lüttke;
Tetr. Letters. 25, 1711 (1964).
- 59) L. Holleck, D. Janna-
koudakis, A. Wildenau;
Electrochim. Acta. 12, 1523
(1967).
- 60) G. Costa, P. Rozzo,
P. Batti;
Ann. chim. (Roma) 45, 387
(1955); CA 49, 15557 d.

- 61) G. Holleck; Diplomarbeit, Freiburg i. Br. (1963).
- 62) L. Holleck, H.J. Exner; Z. Naturforsch. 6a, 763 (1951).
- 63) L. Holleck, B. Kastening, R.D. Williams; Z. Elektrochem. 66, 396 (1962).
- 64) B. Kastening; Naturwissenschaften 49, 130 (1962).
- 65) L. Holleck, G. Holleck; ibid. 51, 434 (1964).
- 66) L. Holleck, G. Holleck; Z. Naturforsch. 19b, 162 (1964).
- 67) N. Riehl; Kolloid. Z. 151, 66 (1957).
- 68) M. Tokuoka; Coll. Czech. chem. Commun. 4, 444 (1932).
- 69) V.I. Zykov, S.I. Zhdanov; Zh. Fiz. chim. 32, 644 (1958); CA 52, 14387 h.
- 70) I. Zezula; Chem. Listy. 47, 485 (1953); CA 48, 3815 i.
- 71) H.W. Nürnberg, M. von Stackelberg; J. electroanal. Chem. (Amsterdam) 4, 1 (1962).
- 72) S.R. Missan, E.I. Becher, L. Meites; J. Amer. chem. Soc. 83, 58 (1961).
- 73) I. Zezula; Coll. Czech. chem. Commun. 34, 355 (1969).
- 74) A.N. Frumkin, B.B. Damaskin, Dokl. Akad. nauk. USSR. 115, N.W. Nikolajewa-Fedorowitsch; 751 (1957); CA 52, 17885 b.
- 75) M. Ashworth; Coll. Czech. chem. Commun. 13, 229 (1948).

- 76) F. Feigl; Spot test in org. Analysis, fifth Edition, Elsevier Publ. Amsterdam 1956, S. 294, 398.
- 77) S.G. Cohen, A. Streitwieser, R.W. Taft; Progress in Physical Org. Chemistry Vol 3, Intersc. Publ., New York 1965, S. 268.
- 78) A. Mangini, I. Dejudicibus; Gazz.chim.Ital. 63, 601 (1933). A.N. Nesmeyanov, K.A. Koch-eshkov; Methods of Elemento-Organic Chemistry, Vol 4, North-Holland Publ., Amsterdam 1967, S. 490.
- 79) R. Meldola; Soc. 51, 455 (1887).
- 80) H. Hoffmann; Ber. 95, 2563 (1962).
- 81) F.E. Brinckman, H.S. Haiss; U.S. 3.437.651 (Cl 260-140; C 07 f) 8.4.1969; CA 70, 115335 a.

Für die stets gewährten Ratschläge, die mir die Herren Privatdozenten Dr. B. Kastening und Dr. P. Rosenmund während der Durchführung dieser Arbeit gegeben haben, möchte ich mich herzlich bedanken.

Lebenslauf

Am 27. Juli 1942 wurde ich, Gholam-Ali Kazemi-Fard, als Sohn des Geschäftsmanns Hossein Kazemi-Fard und seiner Ehefrau Rafat, geb. Djassemi, in Teheran geboren.

Nach dem Besuch der sechsklassigen Volksschule in Teheran trat ich im September 1954 in die dortige Rashedi-Oberschule ein und besuchte deren naturw. Zweig bis zur Reifeprüfung im Mai 1960.

Die Anerkennung der Reifeprüfung in der Bundesrepublik erreichte ich nach einjährigem Besuch des Studienkollegs an der Universität Würzburg und das Bestehen einer Abschlußprüfung im November 1963. Im Sommer-Semester 1964 begann ich das Studium der Pharmazie, das ich im April 1968 mit dem pharmazeutischen Staatsexamen abschloß.

Im Mai 1968 begann ich am Chem. Institut der Phil. Theol. Hochschule Bamberg die vorliegende Arbeit, die im August 1970 ihren Abschluß fand.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
